

NEUE UNTERSUCHUNGEN AN PEROXOBORATEN MIT EINWERTIGEN KATIONEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Angela Pawel
aus Berlin

1984



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548822_0058

Druck: Copy-Center in Dahlem
Ladenbergstraße 2-4
1000 Berlin 33
Tel. 831 40 25

NEUE UNTERSUCHUNGEN AN PEROXOBORATEN MIT EINWERTIGEN
KATIONEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Angela Pawel

aus Berlin

1.Gutachter: Professor Dr. G. Heller

2.Gutachter: Professor Dr. J. Fuchs

Tag der mündlichen Prüfung: 8.11.1984

Tag der Promotion: 8.11.1984

Inhaltsverzeichnis:	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	9
2. Darstellung der untersuchten Salze	14
2.1. Darstellung aus Hydroxid, Borsäure und H_2O_2	14
2.1.1. Lithiumsalze	14
2.1.2. $K_2[B_2(O_2)_2(OH)_4]$	17
2.1.3. Ammoniumsalze	18
2.1.3.1. $(NH_4)_2[B_2(O_2)_2(OH)_4] \cdot x H_2O$	18
2.1.3.2. Höhere Ammoniumperoxoborate	20
2.2. Umsetzung von Polyboraten mit H_2O_2	20
2.2.1. Natriumperoxoborate	20
2.2.1.1. Ansätze in wäßriger Lösung	20
2.2.1.2. Ansätze in nichtwäßrigen Lösungsmitteln	21
2.2.2. Kaliumperoxoborate	22
2.2.3. Ammoniumperoxoborate	23
2.3. Umsetzung von Carbonaten mit Borsäure und H_2O_2	23
2.3.1. Rubidiumperoxoborate	23
2.3.2. Cäsiumperoxoborate	24
2.3.3. Thalliumperoxoborate	25
2.4. Elektrolytische Darstellung	26
2.4.1. Versuchsdurchführung	26
2.4.2. Ansätze und Ergebnisse	27
2.5. Diffusionsverfahren	28
2.5.1. Einfrieren in flüssigem N_2	28
2.5.2. Gelversuche	29
2.5.3. Einfache Diffusionsverfahren	32
2.6. Umkristallisationsversuche	33
3. Analyse der hergestellten Verbindungen	34
3.1. Bestimmung der Kationenkonzentrationen und des Borgehaltes	34
3.1.1. Titration der carbonathaltigen Salze	35
3.1.2. Gravimetrische Bestimmung von Rb und Cs	36
3.2. Elementaranalyse	37
3.3. Bestimmung des aktiven Sauerstoffs	37

	Seite
4.	Röntgenographische Verfahren 38
4.1.	Nachweis der Kristallinität 38
4.2.	Untersuchung des Lithiumsalzes 42
4.2.1.	Bestimmung und Verfeinerung der Struktur 42
4.2.2.	Beschreibung und Diskussion der Struktur 42
5.	Infrarotspektren 48
5.1.	Aufnahmetechnik 48
5.2.	Die Spektren der 1:1:1-Salze 49
5.2.1.	Der Bereich von 500 bis 1400 cm^{-1} 49
5.2.2.	Der Bereich von 1600 bis 4000 cm^{-1} 52
5.3.	Die IR-Spektren der 1:1:2-Salze 53
5.3.1.	Der Bereich von 500 - 1400 cm^{-1} 53
5.3.2.	Der Bereich von 1400 - 4000 cm^{-1} 55
5.4.	IR-Spektren der thermischen Abbauprodukte 56
5.5.	IR-Spektrum des "Perborax" 58
6.	Ramanspektroskopische Untersuchungen 59
6.1.	Aufnahmetechnik 59
6.2.	Die Spektren der 1:1:1-Salze 60
6.2.1.	Der Bereich von 0 - 1700 cm^{-1} 60
6.2.2.	Der Bereich von 2800 - 3700 cm^{-1} 63
6.3.	Die Ramanspektren der 1:1:2-Salze 64
6.3.1.	Der Bereich von 0 - 1700 cm^{-1} 64
6.3.2.	Der Bereich von 2700 - 3700 cm^{-1} 66
6.4.	Die Spektren der thermischen Abbauprodukte 66
	der Peroxoborate
6.4.1.	Die Spektren der Abbauprodukte des Lithium- 67
	salzes
6.4.2.	Die Spektren der Abbauprodukte des Natrium- 67
	salzes
6.4.3.	Das Spektrum des Abbauproduktes des Kalium- 70
	salzes
6.5.	Ramanspektrum des "Perborax" 71
7.	Thermischer Abbau 73
7.1.	Grundlagen 73
7.1.1.	Differential-Thermoanalyse 73

	Seite
7.1.2.	Thermogravimetrie/Differentialthermo- gravimetrie (TG/DTG) 73
7.2.	Die thermische Zersetzung der untersuch- ten Verbindungen 75
7.2.1.	$\text{Li}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]$ 75
7.2.2.	$\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 75
7.2.3.	$\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OOH})_2(\text{OH})_2] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ 76
7.2.4.	$\text{K}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]$ 78
7.2.5.	$\text{K}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OOH})_2(\text{OH})_2]$ 78
7.2.6.	$(\text{NH}_4)_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]$ 78
7.2.7.	$\text{NH}_4\text{BO}_4 \cdot 0,67 \text{H}_2\text{O} \cdot 0,33 \text{NH}_3$ 79
7.2.8.	Rubidiumperoxoborat 79
7.2.9.	Cäsiumperoxoborat 80
7.2.10.	Thalliumperoxoborat 80
7.2.11.	"Perborax" 80
7.3.	Ergebnisse der Thermogravimetrie 81
8.	Massenspektren 83
8.1.	Allgemeines 83
8.2.	Die Massenspektren der untersuchten Salze 83
9.	ESR-Spektren 86
9.1.	Allgemeines 86
9.2.	Die bekannten ESR-Spektren 87
9.3.	Die aufgezeichneten ESR-Spektren 89
10.	Diskussion der möglichen Strukturen der Peroxoborate 94
10.1.	1:1:1-Peroxoborate 94
10.1.1.	Lithiumsalze 94
10.1.2.	Natriumperoxoborate 96
10.1.3.	Kaliumperoxoborate 98
10.1.4.	Ammoniumsalze 100
10.2.	Mögliche Strukturen höherer Peroxoborate 101
10.2.1.	Die Anlagerung von H_2O_2 101
10.2.1.1.	Lithiumsalze 101
10.2.2.	Der Einbau von OOH-Gruppen 102
10.2.2.1.	Natriumsalze 102

	Seite
10.2.2.2.	Kaliumsalze 106
10.2.2.3.	Ammoniumsalze 106
10.2.2.4.	Rubidiumsalze 106
10.2.2.5.	Cäsiumsalze 107
10.2.2.6.	Thalliumsalze 107
10.2.3.	Kondensierte Ringsysteme 107
10.2.3.1.	Kaliumsalze 108
10.2.3.2.	Ammoniumsalze 110
10.2.3.3.	Rubidiumsalze 112
10.2.3.4.	Cäsiumsalze 113
10.2.3.5.	Thalliumsalze 114
10.3.	"Perborax" 116
10.4.	Vergleich der gebildeten Strukturen 116
11.	Diskussion des thermischen Abbaus der Peroxoborate 120
11.1.	Mögliche Radikalbildungsmechanismen 120
11.2.	Diskussion der erhaltenen ESR-Spektren 123
12.	Zusammenfassung 129
13.	Anhang 134
13.1.	F _O - F _C -Liste 134
14.	Literaturverzeichnis 138

Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen

Bandenintensitäten:

ν_s = very strong

s = strong

m = middle

w = weak

ν_w = very weak

sh = shoulder

Schwingungsarten:

ν_s = symmetrische Valenzschwingung

ν_{as} = asymmetrische Valenzschwingung

δ_s = symmetrische Deformationsschwingung

δ_{as} = asymmetrische Deformationsschwingung

γ = out of plane-Schwingung

1. Einleitung und Problemstellung

Peroxoborate haben schon immer großes Interesse in der Wasch- und Bleichmittelindustrie sowie in der Medizin, Pharmazie und Kosmetik gefunden, weil sie sehr leicht zu handhabende Sauerstofflieferanten sind. Sie können in großtechnischen Verfahren produziert werden, fallen in fester Form an und können zum gewünschten Zeitpunkt zur Freisetzung des gebundenen "aktiven" Sauerstoffs gebracht werden. Das in den Waschmitteln vorliegende Natriumperoxoborat gibt den Sauerstoff infolge der Temperaturerhöhung beim Waschvorgang und der Hydrolyse des Salzes ab. Besonders leicht wird der aktive Sauerstoff in Gegenwart von Katalysatoren wie Mangandioxid, Manganborat, Metallionen, tierischem und menschlichem Blut, Fibrin oder Katalasen abgespalten. Diesen Effekt hat man schon zu Beginn des 20. Jahrhunderts für pharmazeutische und medizinische Zwecke ^{1,2} ausgenutzt. Die mögliche Herstellung hochkonzentrierter Peroxoboratlösungen führte zur Anwendung auf dem Gebiet der Hygiene und Desinfektion. Eines der größten Anwendungsgebiete ist auch heute noch die Zahnmedizin ³.

Sogar im Bereich der Nahrungsmittel wurde eine Zeitlang Natriumperoxoborat verwendet ⁴. Es wurde als Mehilveredelungsmittel eingesetzt, um eine Steigerung des Gebäckvolumens um ungefähr 10% zu erreichen. Ernährungsphysiologische Untersuchungen ergaben aber bei Lagerung der Backwaren einen starken Vitamin B₁ Verlust in ziemlich kurzer Zeit ⁵. Auf Grund dieser Untersuchungen wurden Peroxoborate als Mehlzusatzstoffe in Deutschland verboten.

Neben der technischen Nutzung der Sauerstoffabspaltung interessierte natürlich auch der Mechanismus der Abgabe des aktiven Sauerstoffs und damit letztendlich die Struktur der Peroxoborate.

Eine exakte Strukturbeschreibung der Peroxoborate war lange Zeit nicht möglich. Erst die erfolgreiche Züchtung von Einkristallen des $\text{Na}_2 [\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ließ eine "vorläufige" Röntgenstrukturanalyse zu, die 1961 von Hansson ⁶ durch-

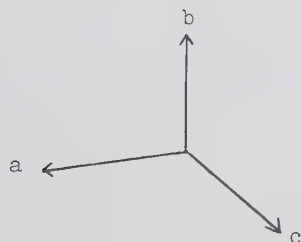
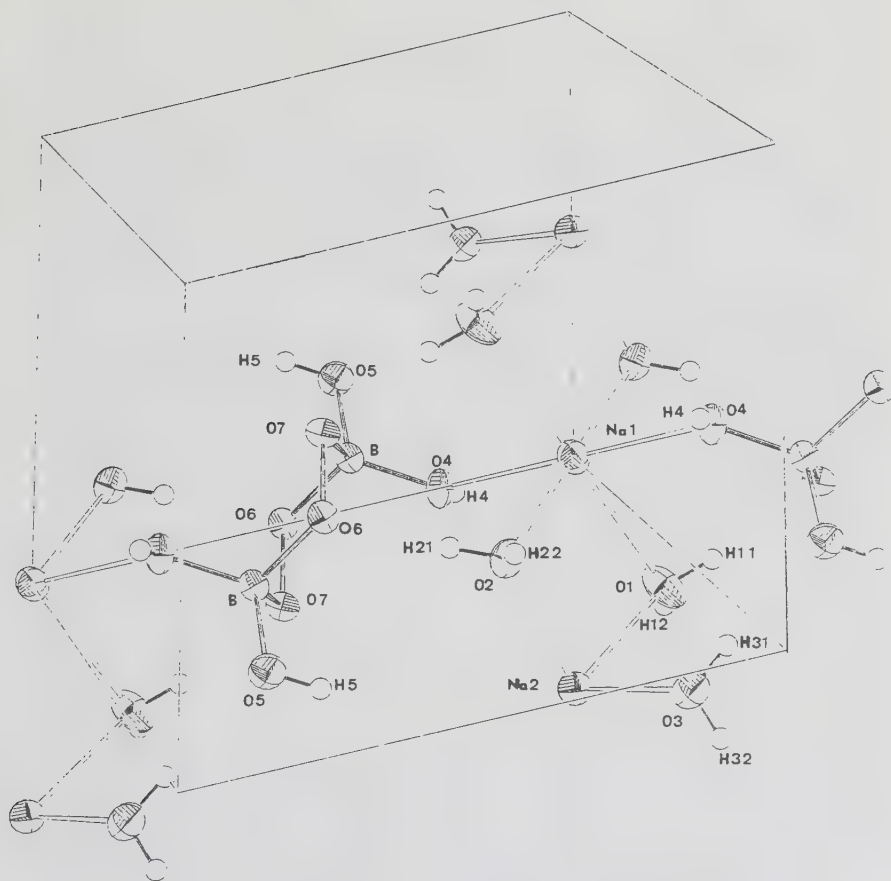
geführt wurde. Die von ihm erhaltenen Strukturdaten konnten erst 1978 durch erneute Vermessung von Einkristallen ^{7,8} verfeinert werden.

Die Einkristallaufnahmen ergaben eine triklin Elementarzelle der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterkonstanten $a = 737,9(2)$ pm, $b = 685,1(2)$ pm, $c = 815,4(3)$ pm, $\alpha = 101,12^\circ$, $\beta = 110,13^\circ$ und $\gamma = 120,27^\circ$.

Die Struktur des $\text{Na}_2 [\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wird von Anionen- und Kationenketten beherrscht. Die Anionenketten bestehen aus Sechsringen in der b-c-Ebene, die zwei tetraedrisch koordinierte Boratome enthalten, die über zwei - O - O -Brücken verknüpft sind. Die Sechsringe bilden untereinander über je eine der verschiedenen OH-Gruppen Wasserstoffbrückenbindungen aus, so daß es zur Bildung von Ketten kommt. Die Kationenketten bauen sich aus zwei kristallographisch verschiedenen Na-O-Oktaedern auf. Das Atom Na1 ist von sechs H_2O -Molekülen umgeben, während Na2 von vier H_2O -Molekülen und zwei OH-Gruppen koordiniert ist, welche die Bindung zu den Anionenketten bewirken (Abb.1). Die erhaltene Struktur muß nach den IUPAC-Regeln als Dinatrium-tetrahydroxo-di- μ -peroxoborat-hexahydrat bezeichnet werden.

1984 haben Griffith et al. ⁹ die Röntgenstrukturanalyse eines kristallwasserärmeren Natriumperoxoborates veröffentlicht. Es handelt sich dabei um $\text{NaBO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, das als $\text{Na}_2 [\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] 4 \text{H}_2\text{O}$ aufzufassen ist. Die Kristalle dieser Substanz sind ebenfalls triklin. Sie gehören zur Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 593,6(2)$ pm, $b = 626,1(3)$ pm, $c = 735,2(3)$ pm, $\alpha = 104.52(3)^\circ$, $\beta = 97.58(3)^\circ$ und $\gamma = 110.06(3)^\circ$. Zwischen dem in der Verbindung enthaltenen Anionenring $[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]^{2-}$ und dem Kristallwasser bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen aus, die die Kristallstruktur stabilisieren.

Abbildung 1: Darstellung von anderthalb Elementarzellen der Verbindung $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$



Aus der allgemeinen Zusammensetzung $\text{NaBO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{NaBO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ resultiert das Verhältnis von Alkali: Bor: aktivem Sauerstoff = 1:1:1; diese Verbindungen werden als 1:1:1-Peroxoborate bezeichnet.

Die erfolgreiche Strukturaufklärung der Natriumsalze läßt die Hoffnung entstehen, daß es vielleicht möglich ist, 1:1:1-Peroxoborate mit anderen Kationen kristallin darzustellen, um weitere Röntgenstrukturanalysen durchzuführen. Als Kationen bieten sich als erstes die Alkalikationen an. Die Stabilität der entstehenden Verbindungen kann dann nur durch die Kationengröße beeinflusst werden. Als Vergleichsmöglichkeit werden noch andere Kationen wie NH_4^+ und Tl^+ eingesetzt, da sie ähnliche Verbindungen bilden können.

Ebenso soll untersucht werden, ob in wäßriger Lösung Peroxoborate mit einem höheren Gehalt an aktivem Sauerstoff gebildet werden können und welche Struktur sie besitzen.

In früheren Arbeiten wurden viele verschiedene Peroxoborate erhalten, die aber meistens amorph vorlagen. Die Deutung der Strukturen beruhte deswegen nur auf analytischen und spektroskopischen Untersuchungen.

Am interessantesten war immer die Frage, in welcher Form der aktive Sauerstoff gebunden ist. Auf Grund der sehr umstrittenen "Riesenfeldprobe" ¹⁰ versuchte man zu entscheiden, ob es sich um echte Peroxoborate mit eingebauten - O - O - Gruppen oder um Additionsverbindungen mit Kristall- H_2O_2 handelt. Ebenso mußte geklärt werden, ob das in den Verbindungen vorliegende Wasser als Struktur- oder Kristallwasser eingebaut ist. Schon Menzel ¹⁰ hat 1927 erkannt, daß die Peroxoborate nach dem Trocknen einen Restwassergehalt aufweisen, der nur als Strukturwasser interpretiert werden kann. So läßt sich z.B. $\text{Na}_2 [\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bis zum $\text{Na}_2 [\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]$ stufenweise entwässern (siehe Kapitel 7.2.2.), ohne daß sich die Eigenschaften der Substanz charakteristisch ändern. Erst bei einer Erhöhung der Temperatur tritt ein merkbarer Abbau der Verbindung ein.

Die Zersetzung der Peroxoborate wurde schon von verschiedenen

Autoren diskutiert. Schon Menzel ¹⁰ formulierte eine Sauerstoffabspaltung unter Bildung der Abbauprodukte $(MBO_2)_2 \cdot O_2$. Diese Schreibweise soll darauf hindeuten, daß der Sauerstoff noch solange an das Molekül gebunden bleibt, bis die thermische Spaltung weiter fortschreitet oder ein Reaktionspartner mit O_2 reagiert.

Die Arbeit von Walrafen et al. ¹¹ brachte die Bestätigung, daß die thermisch behandelte Verbindung als Addukt von O_2 aufzufassen ist. In den erhaltenen Ramanspektren der Abbauprodukte der Natriumsalze kann die O_2 -Linie bei 1553 cm^{-1} nachgewiesen werden.

Die erfolgende thermische Spaltung der Bor-Sauerstoffringe brachte Koberstein et. al. ¹² und Edwards ¹³ auf die Idee, ESR-Spektren aufzuzeichnen, um theoretisch mögliche Radikalbruchstücke nachzuweisen. In beiden Arbeiten konnten Radikale nachgewiesen werden. Der genaue Mechanismus ist aber noch unklar geblieben. Deswegen soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit durch Kombination von DTA-, DTG-, TG-Diagrammen, Massenspektren, IR-, Raman- und ESR-Spektren versucht werden, diesen Abbaumechanismus näher zu klären.

2. Darstellung der untersuchten Salze

Die Darstellung der Alkaliperoxoborate erfolgt immer durch die Umsetzung des entsprechenden Orthoborates mit H_2O_2 . Allgemein läßt sich die Bildung von Salzen, die den Gehalt an M:B: $\text{O}_a = 1:1:1$ besitzen, durch folgende Reaktionsgleichung beschreiben:

$$\text{M} [\text{B}(\text{OH})_4] + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{MBO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O},$$

wobei M das gewünschte Alkalikation ist. Das jeweilige Orthoborat kann auf verschiedenen Wegen synthetisiert werden. In wäßriger Lösung kann es durch Reaktion einer Base MOH mit Borsäure oder durch Zugabe von MOH zum entsprechenden Polyborat erhalten werden. Drittens können durch Schmelzen der Alkalicarbonat mit Borsäure Metaborate gebildet werden, die durch Aufnehmen in Wasser konzentrierte Orthoboratlösungen liefern. Die drei Synthesemöglichkeiten beinhalten unterschiedliche Versuchsbedingungen, so daß es sinnvoll erschien, die Orthoboratsynthese als Einteilungsprinzip für die Darstellungsmethoden der Alkaliperoxoborate zu wählen.

Die zum Vergleich dargestellten Ammonium- und Thalliumsalze lassen sich in diese Systematik eingliedern.

2.1. Darstellung aus Hydroxid, Borsäure und H_2O_2

2.1.1. Lithiumsalze

Als Ausgangspunkt der Darstellung der Lithiumsalze dienten die beiden besten Ansätze, die ich in meiner Diplomarbeit⁸ für das 1:1:1-Salz erarbeitet hatte. Dazu wurden erstens 3,905 g H_3BO_3 (62,9 mmol) und 1,54 g LiOH (98%ig) (62,9 mmol) in wäßriger Lösung mit 7,1 ml 30%igem H_2O_2 (62,9 mmol) versetzt (Tabelle 1, Li 8 - Li 20). Für die zweite Ansatzmöglichkeit wurden 3,24 g H_3BO_3 (52 mmol) und 0,93 g LiOH (98%ig) (38 mmol) mit 13,5 ml 30%igem H_2O_2 (119 mmol) in wäßriger Lösung umgesetzt (Tabelle 1, Li 21). Beide Ansätze lieferten feinkristalline Produkte, die sich nicht für eine Röntgenstrukturanalyse eigneten. Deswegen wurde durch Variation der Konzentrationen der Lösungen und der Temperatur der Umsetzung

mit H_2O_2 die optimalen Bildungsbedingungen für geeignete Einkristalle gesucht. Da immer eine konstante Lösungsmittelmenge verwendet wurde, beinhaltet die Änderung der eingesetzten molaren Mengen der Reaktionspartner auch eine Änderung der aktuellen Konzentration der Reaktanden in der Lösung. Sie hat sicher einen entscheidenden Einfluß auf die Kristallbildung. Es stellte sich heraus, daß unter Kühlung auf 0°C die sauerstoffreichsten Verbindungen entstehen und die Kristalle so langsam wachsen, daß geeignete Einkristalle isoliert werden können.

Tabelle 1: Zusammensetzung der gebildeten Lithiumperoxoborate

Substanz Nr. Li	Li [%]	B [%]	O _a [%]	Li:B:O _a
8	7,31	12,52	18,70	1:1,1:1,1
9	7,67	12,47	18,33	1:1,04:1,04
10	8,00	12,83	18,39	1:1,03:0,99
13	8,50	12,87	17,13	1:0,97:0,87
14	7,45	12,49	18,52	1:1,08:1,08
18	7,57	14,70	0,70	1:1,25:0,04
19	6,35	11,97	0,60	1:1,2:0,04
20	7,71	13,35	19,36	1:1,11:1,09
21	8,02	12,67	19,02	1:1,01:1,09
Theorie für $\text{Li}[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]$	8,28	12,90	19,10	1:1:1

In weiteren Ansätzen wurde versucht festzustellen, in welchen Verhältnissen sich Li, B und O_a unter den gegebenen Versuchsbedingungen überhaupt verbinden können. Im Hintergrund stand die Frage, ob auch 1:1:2- oder sogar 1:1:3-Li-Peroxoborate aus wäßriger Lösung hergestellt werden können. Dazu wurden verschiedene Ansätze mit unterschiedlichen molaren Verhältnissen Li:B:O_a durchgeführt. Tabelle 2 gibt eine Übersicht der erhaltenen Ergebnisse. Man bemerkt sofort, daß als Produkte entweder fast sauerstofffreie Substanzen oder Verbindungen

Tabelle 2: Versuchte Darstellung höherer Lithiumperoxoborate

Substanz	Reaktions- temperatur (°C)	Ansatz Li:B:O _a	Li (%)	Analyse B (%)	O _a (%)	Li:B:O _a
Li 25	20	1:1:2	7,84	15,13	0,4	1:1,24:0,02
Li 26	20	1:2:2	6,09	9,10	0,13	1:0,96:0,009
Li 27	20	1:1:3	6,78	13,27	1,90	1:1,26:0,12
Li 28	20	1:2:3	1,35	16,80	2,69	1:8 :0,86
Li 29	20	1:3:3	2,43	13,52	8,51	1:3,6 :1,5
Li 30	20	1:1:4	5,02	7,34	0,15	1:0,94:0,01
Li 31	20	1:2:4	3,16	16,16	2,03	1:3,28:0,28
Li 32	20	1:3:4	3,05	16,06	2,68	1:3,4 :0,4
Li 33	20	1:4:4	1,13	19,72	4,39	1:11,2:1,68
Li 34	20	2:1:3	7,75	12,52	17,04	1:1,04:0,95
Li 35	20	2:2:3	7,94	12,86	19,67	1:1,04:1,07
Li 36	20	2:3:3	7,86	12,93	19,53	1:1,06:1,08
Li 38	20	2:3:4	7,70	13,09	19,01	1:1,09:1,07
Li 39	-2	1:1:1	7,59	12,89	9,09	1:1,09:0,5
Li 40	-1	1:1:2	7,79	12,96	19,88	1:1,1 :1,1
Li 41	1	2:2:3	8,28	12,82	19,04	1:1,08:1,0
Li 42	0	2:3:3	7,43	12,03	17,61	1:1,04:0,99
Li 43	-1	2:3:4	6,9	11,20	0,002	1:1,04:0,0003

entstehen, die nicht umgesetzte Borsäure enthalten müssen.

Eine Reihe von Ansätzen liefert unabhängig vom gewählten molaren Verhältnis $\text{Li}:\text{B}:\text{O}_a$ das bekannte 1:1:1-Salz. Auch hier zeigt sich, daß die Produkte, die unter Eiskühlung entstehen (Li 39 - Li 43), die bis auf wenige Ausnahmen sauerstoffreichsten und am besten kristallinen Verbindungen sind. Für die durchgeführte Röntgenstrukturuntersuchung wurde das Salz Li 41 (siehe Kapitel 4.2.) verwendet.

Die Darstellung eines höheren Peroxoborates gelang nur durch langsames Eintragen einer Mischung aus je einem Mol LiOH und Borsäure in 45 ml H_2O in einen großen Überschuß von H_2O_2 bei 10°C . Insgesamt wurden 227 ml 30%iges H_2O_2 (2 Mol) vorgelegt. Es entstand eine klare Lösung, aus der nach ca. drei Wochen bei 4°C ein weißer Niederschlag ausfiel. Das über Silicagel getrocknete Produkt besitzt die analytische Zusammensetzung: 6,57% Li, 10,45% B, 21,90% O_a mit $\text{Li}:\text{B}:\text{O}_a = 1:1:1,44$. Offensichtlich kann in wäßriger Lösung durch Umsetzung mit 30%igem H_2O_2 nur sehr schwer ein Angriff von weiterem Sauerstoff erfolgen, der auch zu einem stabilen Lithiumperoxoborat mit einem höheren O_a -Gehalt führt.

2.1.2. $\text{K}_2 [\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]$

In seiner Diplomarbeit hat Helmert¹⁴ versucht, Kaliumperoxoborate herzustellen. Er erhielt Salze mit dem molaren Verhältnis $\text{K}:\text{B}:\text{O}_a = 1:1:1$, die aber nicht kristallin waren.

Für die stöchiometrischen Ansätze wurden jeweils 7,81 g H_3BO_3 (126 mmol) und 7,08 g KOH (126 mmol) in 160 ml H_2O gelöst und mit 14,5 ml 30%igem H_2O_2 umgesetzt. Da nach mehrtägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur oder auch im Kühlschrank kein Niederschlag ausfiel, wurde entweder mit einem Gemisch von Ethanol/n-Butanol (1:1) gefällt oder die Reaktionslösung am Rotationsverdampfer bei 30°C auf 50 ml eingeeengt.

Die Fällung mit Alkohol ergibt Produkte, die kaum aktiven Sauerstoff enthalten, da das vorhandene H_2O_2 den Alkohol oxidiert. In den eingeeengten Lösungen fallen nach wenigen Tagen

weiße, feste Produkte aus, die abgesaugt und im Exsiccator über Silicagel getrocknet wurden. Es bildet sich eine Verbindung, die 34,70% K, 10,33% B und 16,87% O_a mit K:B:O_a = 1:1,08:1,19 enthält; theoretisch ist für K₂ [B₂(C₂)₂(OH)₄] eine Zusammensetzung von 34,81% K, 9,62% B und 14,24% O_a mit K:B:O_a = 1:1:1 zu erwarten. Dieser Ansatz ist gut reproduzierbar und liefert feinkristalline Produkte.

2.1.3. Ammoniumsalze

2.1.3.1. (NH₄)₂ [B₂(O₂)₂(OH)₄] · x H₂O

Das Ammoniumperoxoborat mit dem molaren Verhältnis NH₄:B:O_a = 1:1:1 kann man nach Angaben von Menzel¹⁵ aus H₃BO₃, NH₃ und H₂O₂ herstellen. Dazu werden 12,4 g H₃BO₃ (200 mmol) in 250 ml 3%igem H₂O₂ (220 mmol) gelöst und diese Lösung mit 25 g 15%igem NH₃ (220 mmol) versetzt. Das Produkt wird durch Fällung mit dem doppelten Volumen Alkohol (Ethanol/n-Butanol) erhalten. Man erhält ein Produkt, das mit einer Zusammensetzung von 18,73% NH₄, 11,98% B und 17,06% O_a mit NH₄:B:O_a = 1:1:0,97 durchaus der erwarteten Verbindung entspricht. Leider ist dieses Produkt nur feinkristallin, so daß man Methoden suchen muß, um größere Kristalle herzustellen.

Dazu wurden die molaren Ansatzverhältnisse von NH₄:B:O_a, die Konzentrationen der Lösungen und die Reaktionstemperatur variiert (Tabelle 3). Es bilden sich je nach Reaktionsbedingungen verschiedene 1:1:1-Salze, die unterschiedliche Analysenwerte liefern. Diese Tatsache hängt sicher mit dem Einbau des Kristallwassers zusammen, der unterschiedlich stark erfolgt. Anhand der Analysenwerte kann man eine Einteilung in drei verschiedene Ammoniumsalze vornehmen.

Erfolgt die Umsetzung bei Raumtemperatur, so entsteht das schon bei Menzel beschriebene Ammoniumsalz, z.B. NH₄ 1. Läßt man die Reaktion bei 2°C ablaufen, so bilden sich Salze, die einen geringeren Gehalt an NH₄⁺, B und O_a besitzen, z.B. NH₄ 42, aber dennoch ein Verhältnis von NH₄:B:O_a = 1:1:1 aufweisen. Höhere Ammonium- und O_a-Gehalte weisen alle Verbindungen auf, die im Bereich von -3°C, z.B. NH₄ 41, bis -20°C, z.B. NH₄ 77, darge-

Tabelle 3: 1:1:1-Ammoniumsalze, die aus NH_3 , H_3BO_3 und H_2O_2 hergestellt worden sind

Verbindung NH_4	Reaktions- temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	Ansatz $\text{NH}_3 : \text{B} : \text{H}_2\text{O}_2$	NH_4 (%)	B (%)	O _a (%)	H_2O	$\text{NH}_4\text{:B:O}_a$
1	20	3:1:1	18,73	11,98	17,06	0,5	1:1 : 0,97
36	20	3:1:2	18,08	11,50	17,57	0,5	1:1,1 : 1,1
67	*	1:1:3	18,15	11,97	19,61	0,5	1:1,09:1,2
72	-3	2:1:3	19,48	11,68	18,62	0,5	1:1 : 1,07
74	-2	2:1:6	18,79	13,57	18,60	0,5	1:1,2 : 1,1
42	2	3:1:1	15,64	10,12	14,86	2,8	1:1,1 : 1,1
43	1	3:1:1	14,33	9,84	14,65	2,8	1:1,1 : 1,1
41	-3	3:1:1	20,24	12,82	19,52		1:1,05:1,08
50	-3	3:1:1	19,88	12,57	18,99		1:1,05:1,07
58	*	1:1:1	22,13	12,66	19,33		1:0,95:0,98
59	*	1:1:1	19,03	12,75	20,88		1:1,1 : 1,2
77	-20	2:1:9	20,85	13,01	19,90		1:1,04:1,07

* Die Orthoborat- und H_2O_2 -Lösungen wurden in flüssigem N_2 eingefroren und tauten bei ca. 4°C auf (siehe Kapitel 2.5.)

stellt worden sind.

2.1.3.2. Höhere Ammoniumperoxoborate

Die höheren Ammoniumsalze entstehen unter Kühlung des Reaktionsgemisches während der Umsetzung mit H_2O_2 . Selbst wenn man im Überschuß von NH_3 und H_2O_2 arbeitet, erhält man keine stöchiometrisch exakten 1:1:2-Salze. Der Borgehalt und auch der O_a -Gehalt sind meist zu niedrig (Tabelle 4).

Tabelle 4: 1:1:2-Ammoniumsalze

Verbindung	Reaktions- temperatur (°C)	Ansatz $\text{NH}_4:\text{B}:\text{O}_a$	Analyse			$\text{NH}_4:\text{B}:\text{O}_a$
			NH_4 (%)	B (%)	O_a (%)	
NH_4 30	10	1:1:1,5	18,14	8,78	25,07	1:0,8:1,5
NH_4 32	10	3:1:1,5	17,57	8,22	25,93	1:0,8:1,7
NH_4 75	-3	2:1:9	18,38	10,59	30,31	1:0,96:1,9
NH_4 73	0	2:1:3	18,59	9,07	25,08	1:0,81:1,5
NH_4 76	4	3:1:9	18,17	9,34	33,67	1:0,86:2,0

2.2. Umsetzung von Polyboraten mit H_2O_2

2.2.1. Natriumperoxoborate

2.2.1.1. Ansätze in wäßriger Lösung

Durch Umsetzung von Borax, Di-natriumtetraborat-decahydrat = $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, mit NaOH und H_2O_2 in wäßriger Lösung habe ich in meiner Diplomarbeit ⁸ $\text{Na}_2 [\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ hergestellt und röntgenographisch untersucht. Es handelt sich hierbei um ein 1:1:1-Salz. Als nächstes sollten Salze mit höherem O_a -Gehalt hergestellt und untersucht werden. In der Literatur findet man Beschreibungen der Darstellung höherer Peroxoborate von Partington, Fathallah ¹⁶ und von Helmert ¹⁴.

Partington und Fathallah ¹⁶ beschreiben die Darstellung eines 1:1:2-Salzes als Umsetzung einer 33%igen Natriumorthoboratlö-

sung bei Temperaturen unter 0°C mit der doppelten molaren Menge an H_2O_2 . Die Wiederholung dieses Ansatzes lieferte ausschließlich Produkte, die mit einem Gehalt von 14,04% Na, 7,13% B, 10,78% O_a und mit $\text{Na}:\text{B}:\text{O}_a = 1:1,1:1,1$ dem bekannten Natriumperoxoborat entsprechen.

Der von Helmert ¹⁴ angegebene Ansatz, der als Umsetzung von 7,62 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$, 1,6 g NaOH und 41 ml 30%igem H_2O_2 in wäßriger Lösung beschrieben ist, ergab bei der Nacharbeitung nur das bekannte 1:1:1-Salz.

Setzt man stöchiometrische Mengen der Ausgangssubstanzen im Verhältnis $\text{Na}:\text{B}:\text{O}_a = 1:1:2$ ein, so entsteht trotzdem nur das 1:1:1-Salz. Um höhere O_a -Gehalte zu erzielen, muß man einen gewaltigen Überschuß an H_2O_2 einsetzen. Es hat sich am besten bewährt, in 30%igem H_2O_2 als Lösungsmittel zu arbeiten. Dazu wurden 3,5 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ und 0,733 g NaOH (insgesamt 36,6 mmol B und Na) in 100 ml 30%igem H_2O_2 gelöst. Aus dieser Lösung fiel kein Niederschlag aus, so daß es nötig war, die Lösung am Rotationsverdampfer im Vakuum bei 20°C auf ≈ 30 ml einzuengen. Innerhalb von drei Tagen fiel bei 4°C ein Niederschlag aus, der abgesaugt und über Silicagel getrocknet wurde. Das erhaltene Produkt war feinkristallin und wies die Zusammensetzung von 14,27% Na, 6,95% B und 20,55% O_a mit $\text{Na}:\text{B}:\text{O}_a = 1:1,04:2,07$ auf.

Engt man die Reaktionslösung direkt nach der Umsetzung am Rotationsverdampfer ein, so erhält man ein amorphes Produkt, das sich mit 17,38% Na, 9,06% B und 34,81% O_a als 1:1:2,88-Verbindung charakterisieren läßt.

2.2.1.2. Ansätze in nichtwäßrigen Lösungsmitteln

Arbeitet man, wie in der Literatur beschrieben ^{17,18,19}, in nichtwäßrigen Lösungsmitteln unter Verwendung von wasserfreiem Borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, so erhält man Verbindungen, die als Perborax bezeichnet werden. Nach Angaben von Henkel ¹⁷ wurden 4,02 g wasserfreies Borax in 20 ml CCl_4 aufgeschlämmt und bei 30°C mit 2,5 g 30%igem H_2O_2 versetzt. Die Mischung wurde zwei Stunden stehengelassen und dann auf 0°C heruntergekühlt. Das

gebildete Salz fiel innerhalb weniger Minuten aus, wurde abfiltriert und im Exsiccator schonend über Silicagel getrocknet.

Dieser Ansatz wurde mehrmals durchgeführt, wobei keine einheitlichen Produkte isoliert werden konnten. Oft fielen schmierige, polymere Substanzen an, die schlecht weiterverarbeitet werden konnten.

Die erwartete Verbindung müßte nach Literaturangaben immer noch das Natriumtetraborat als Grundstruktur besitzen. Anstelle des Kristallwassers müßte teilweise Kristall- H_2O_2 gebunden sein. So ist z.B. das nach dieser Methode hergestellte "Perborax" als $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ beschrieben worden¹⁷. Die theoretische Zusammensetzung dieses Salzes errechnet sich daraus zu 14,15% Na, 13,54% B, 4,92% O_a mit $\text{Na}:\text{B}:\text{O}_a = 1:2:0,5$.

Die Analysen der selbst hergestellten Salze ergeben bestenfalls ein Na:B-Verhältnis von 1:1,2 bis 1,56. Die Verbindung mit dem höchsten Borgehalt besteht aus 11,18% Na, 8,20% B, 6,63% O_a mit $\text{Na}:\text{B}:\text{O}_a = 1:1,56:0,85$.

2.2.2. Kaliumperoxoborate

Setzt man $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, das aus KOH und H_3BO_3 in wäßriger Lösung hergestellt wurde¹⁴, mit KOH und H_2O_2 bei Raumtemperatur im Verhältnis 1:1:1 um, so erhält man ausschließlich O_a -arme Verbindungen.

Interessant wird die Umsetzung des Pentaborates mit H_2O_2 erst bei Temperaturen zwischen 13° und 15°C. Löst man 7,36 g $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und 3,86 g KOH (je 125 mmol K und B) in 50 ml H_2O und läßt langsam, da die Reaktion stark exotherm ist, 27,6 ml 30%iges H_2O_2 zutropfen, so fällt sofort ein weißer Niederschlag aus. Dieser wird abgesaugt und im Exsiccator über Silicagel getrocknet. Die Analyse bestätigt, daß ein 1:1:2-Salz entstanden ist, mit 28,52% K, 9,10% B und 24,31% O_a und dem Verhältnis $\text{K}:\text{B}:\text{O}_a = 1:1,1:2,07$.

2.2.3. Ammoniumperoxoborate

In der Literatur findet man als weitere Synthesemöglichkeit für Ammoniumperoxoborate ein russisches Patent ²⁰, das von der Umsetzung des β -Ammoniumpentaborates mit Borsäure und H_2O_2 ausgeht.

Zur Nacharbeit wurde zuerst β -Ammoniumpentaborat nach Angaben von Menzel ¹⁵ aus 36 g H_3BO_3 , 22 g 15%iger NH_3 -Lösung und 60 g H_2O hergestellt.

Laut Patentvorschrift erhält man Ammoniumperoxoborate, wenn man die Ausgangsstoffe in folgenden Verhältnissen zusammen gibt: $H_3BO_3:H_2O_2:NH_3 = 1:1-1,5:1-4$. Es stellte sich heraus, daß man bei Ansätzen mit dem Verhältnis der Ausgangssubstanzen von $B:O_a:NH_3 = 1:1:3$ sehr einheitliche Produkte erhält, die einem 1:1:1-Salz entsprechen (Tabelle 5).

Tabelle 5: Ammoniumperoxoborate

Substanz	NH_4 (%)	B (%)	O_a (%)	$NH_4:B:O_a$
5	18,34	12,09	18,27	1:1,1:1,1
7	19,89	11,83	18,74	1:0,99:1
8	19,65	12,30	18,62	1:1,04:1,06
9	18,85	12,65	18,42	1:1,1:1,1
Theorie für (NH_4) ₂ [B ₂ (O ₂) ₂ (OH) ₄]	18,95	11,56	16,84	1:1:1

2.3. Umsetzung von Carbonaten mit Borsäure und H_2O_2

2.3.1. Rubidiumperoxoborate

In der Literatur sind verschiedene Möglichkeiten angegeben, um Rubidiumperoxoborate herzustellen (Christensen ²¹, Dobrolyubova ²², Connor ²³, Partington ¹⁶). Alle zitierten Autoren gehen davon aus, das man Rb_2CO_3 mit H_3BO_3 bei 800° - 1000°C im Platintiegel zusammenschmilzt. Dabei entsteht unter Abgabe von CO_2 ein Borat $RbBO_2 \cdot 1/3 H_2O$, das nach Lehmann,

Gaube²⁴ die Konstitutionsformel $\text{Rb}_3 [\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$ besitzt, dessen Struktur aber noch nicht bekannt ist. Extrahiert man die erkaltete Schmelze mit H_2O , so bildet sich eine Rubidium-orthoboratlösung, die mit H_2O_2 umgesetzt werden kann. Es wurden 1,16 g Rb_2CO_3 (0,01 Mol) mit 0,62 g H_3BO_3 (0,01 Mol) bei 1000°C zusammengeschmolzen. Die Schmelze wurde mit 2 ml H_2O extrahiert, so daß eine sehr konzentrierte Lösung entstand. Diese Lösung wurde bei -4°C mit 3,4 ml 30%igem H_2O_2 umgesetzt. Das Produkt fällt innerhalb von 15 Minuten aus, kann dann abgesaugt, mit H_2O gewaschen und im Exsiccator über Silicagel getrocknet werden. Es entstehen Produkte mit einer Zusammensetzung von $\text{Rb}:\text{B}:\text{O}_a = 1:1:1,5 - 2$, die aber durch das nicht vollständig umgesetzte Ausgangsprodukt Rb_2CO_3 nicht carbonatfrei sind. Die am wenigsten carbonathaltigen Salze enthalten 4% Rb_2CO_3 (Tabelle 6).

Tabelle 6: Rubidiumperoxoborate

Substanz	Rb (%)	B (%)	O_a (%)	Rb : B : O_a
Rb 2	53,07	7,47	14,26	1 : 1,1: 1,4
Rb 3	50,96	7,02	14,42	1 : 1,1: 1,5
Rb 4	50,71	7,43	15,50	1 : 1,2: 1,6
Rb 10	42,43	5,85	14,02	1 : 1,09: 1,76
Rb 11	41,92	5,80	15,65	1 : 1,09: 2

2.3.2. Cäsiumperoxoborate

Die Darstellung der Cäsiumsalze erfolgt analog zur Rubidiumperoxoboratherstellung (siehe Kapitel 2.3.1.).

1,63 g Cs_2CO_3 (0,01 Mol) wurden mit 0,01 Mol H_3BO_3 bei 1000°C bis zum Ende der CO_2 -Entwicklung geschmolzen. Die erkaltete Schmelze wurde mit 3,9 ml H_2O extrahiert und bei 0°C mit 3,4 ml 30%igem H_2O_2 (0,03 Mol) versetzt. Das Produkt bildet sich spontan und kann direkt abgesaugt, mit H_2O gewaschen und über Silicagel getrocknet werden.

Aber hier bilden sich keine carbonatfreien Verbindungen. Der Carbonatgehalt der erhaltenen Produkte liegt bei ca. 10%, ist also wesentlich höher als in den Rubidiumsätzen. Es bilden sich Salze, die man mit Ausnahme von Cs 11, nicht als 1:1:2-Peroxoborate bezeichnen kann (Tabelle 7).

Tabelle 7: Cäsiumperoxoborate

Substanz	Cs (%)	B (%)	O _a (%)	Cs : B : O _a
Cs 7	56,40	6,26	10,95	1 : 1,32 : 1,61
Cs 9	59,18	5,67	12,00	1 : 1,18 : 1,68
Cs 10	72,27	5,84	13,15	1 : 0,99 : 1,5
Cs 11	62,25	5,68	15,69	1 : 1,12 : 2,13
Cs 12	72,68	5,45	7,73	1 : 0,92 : 0,88

2.3.3. Thalliumperoxoborate

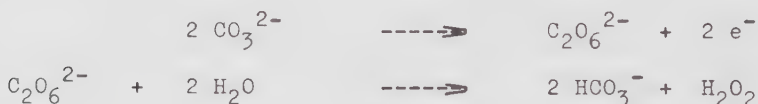
Eucatala²⁵ hat mehrere Versuche beschrieben, in denen er Thalliumperoxoborate hergestellt hat. Am besten ließ sich sein Ansatz Nr. 11 nachvollziehen. Dazu wurden 1,25 g Tl_2CO_3 (26,7 mmol) und 1 g H_2BO_3 (177 mmol) in 100 ml H_2O gelöst. Zur Lösung wurden 2 ml Ethanol zugegeben und bei Raumtemperatur mit 10 ml 30%igem H_2O_2 (88 mmol) umgesetzt. Das Produkt bildete sich innerhalb von 12 Stunden, konnte dann abfiltriert und im Exsiccator über Silicagel getrocknet werden. Es entstanden kristalline Produkte, die das Verhältnis $Tl:B:O_a = 1:1:2$ besitzen, aber nicht sehr beständig sind, da das Tl^+ sehr leicht zum Tl^{3+} oxidiert werden kann und dazu offensichtlich der O_a -Gehalt der Thalliumperoxoborate selber schon ausreicht. Die Analysen ergaben eine Zusammensetzung von 73,25% Tl, 3,80% B und 10,84% O_a mit $Tl:B:O_a = 1:1,04:1,89$.

Führt man die Umsetzung der Orthoboratlösung mit H_2O_2 bei 0°C durch, so erhält man keine einheitlichen Produkte mehr. Der Tl-Gehalt dieser Verbindungen liegt wesentlich niedriger; er beträgt 35 bis 55% Tl. Auch der Gehalt an aktiven Sauerstoff ist geringer als in den bei Raumtemperatur erhaltenen Produk-

ten, so daß sicher ein Gemisch aus Borsäure und Peroxoboraten vorliegt.

2.4. Elektrolytische Darstellung

In der Literatur findet man nur einzelne Angaben zur elektrolytischen Darstellung von Peroxoboraten. Dabei handelt es sich einmal um eine sehr alte Veröffentlichung von Arndt²⁶ aus dem Jahre 1916, der sich damals mit der Gewinnung von Natriumperoxoborat beschäftigte. Aufgegriffen wurde die Idee erst wieder von einer russischen Arbeitsgruppe (Toroptseva et al.^{27,28}), die Natrium- und Kaliumperoxoborate darstellen wollte. Die elektrolytische Darstellung wurde als Möglichkeit gesehen, Peroxoborate mit einem höheren Gehalt an O_a zu gewinnen. Die ablaufende Reaktion ist eine anodische Oxidation eines Polyborates zu dem entsprechenden Peroxoborat. Als Leitelektrolyt und Sauerstoffüberträger fungiert das zugehörige Alkalicarbonat. Zuerst wird das Carbonat zum Peroxodicarbonat oxidiert und dann zu Hydrogencarbonat und H₂O₂ hydrolysiert.



Da auf diese Weise H₂O₂ im Überschuß entsteht, müßte die Elektrolyse Produkte liefern, die sich durch einen sehr hohen Sauerstoffgehalt auszeichnen.

2.4.1. Versuchsdurchführung

Die jeweilige Reaktionslösung wurde mit Hilfe eines Kryostaten auf -15°C gekühlt. Um eine möglichst hohe Stromdichte zu erreichen, diente als Anode ein Platindraht mit geringer Oberfläche, als Kathode ein größeres Platinblech (2 X 2 cm²). Die Lösung wurde unter Rühren bei 4 - 5 A Stromstärke elektrolysiert. Man muß die Lösung während der Reaktion rühren, da es

sich um eine exotherme Reaktion handelt und in der Lösung ein starkes Temperaturgefälle auftreten würde, das eine thermische Zersetzung des gebildeten H_2O_2 hervorrufen könnte. Während der Umsetzung wurde die Temperatur des Reaktionsgemisches fast immer zwischen 2° und 8°C konstant gehalten. Die Elektrolysierzeiten lagen bei 1 bis 48 Stunden.

2.4.2. Ansätze und Ergebnisse

Zur Darstellung des Natriumsalzes wurden jeweils 8 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ und 24 g Na_2CO_3 in 200 ml H_2O gelöst. Aus der klaren Lösung fielen nach erfolgter Elektrolyse und mehrtägigem Stehenlassen bei 4°C feinkristalline Produkte aus, die keine einheitlichen Analysenwerte lieferten. Daraus kann man entnehmen, daß Substanzgemische entstanden sind, die auf alle Fälle Natriumcarbonat enthalten. Als Beispiel sei folgende Analyse angeführt: es wurden zwei Proben einer Substanz, die zur gleichen Zeit an unterschiedlichen Stellen des Elektrolysegefäßes entnommen wurden, analysiert; für die erste Probe ergab sich ein Gehalt von 14,46% Na und 2,48% B, für die zweite Probe ein Gehalt von 23,69% Na und 6,99% B. Der Sauerstoffgehalt wurde zu 34,74% und 42,06% O_a bestimmt, d.h. in diesem Gemisch sind entweder wirklich höhere Peroxoborate neben Na_2CO_3 vorhanden oder es ist H_2O_2 in Form von Kristall- H_2O_2 angelagert worden.

Die Darstellung des Kaliumperoxoborates verlief etwas erfolgreicher. Es wurde immer eine 1,2 molare, mit $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ gesättigte K_2CO_3 -Lösung elektrolysiert. Dabei entstanden Substanzen, die zwar noch Carbonat enthielten, die analytisch aber eindeutig charakterisiert werden konnten. Die ersten erhaltenen Salze besaßen einen Gehalt von $\text{K}:\text{B}:\text{O}_a = 1:2:2$. Bei einer Verlängerung der Elektrolysezeit entstanden Salze mit $\text{K}:\text{B} = 1:1$ (Tabelle 8). Offensichtlich kann erst über längere Zeit das Kaliumpentaborat vollständig umgesetzt werden.

Tabelle 8: Elektrolytisch hergestellte Kaliumsalze

Substanz Nr.	Tempe- ratur (°C)	Elektro- lysezeit	K (%)	B (%)	O _a (%)	K:B:O _a
1	2 - 8	24 h	22,59	13,42	21,89	1:2,15:2,37
2	9	48 h	34,10	9,13	22,96	1:0,97:1,64
3	9	48 h	37,38	10,30	21,38	1:1:2,06
7	-5	1 h	12,64	7,04	7,68	1:2:1,48

2.5. Diffusionsverfahren

Es wurden verschiedene Verfahren ausprobiert, die zu einer Bildung größerer Kristalle der Peroxoborate führen sollten. Die Grundidee war dabei folgende, daß eine stark verlangsamt ablaufende Reaktion die Möglichkeit des langsamen Wachsens der Kristalle und damit einer Zunahme ihrer Größe verursachen müßte.

2.5.1. Einfrieren in flüssigem N₂

In einem großen Reagenzglas wird zuerst die bei Raumtemperatur hergestellte Orthoboratlösung in flüssigem N₂ eingefroren. Darüber wird eine Schicht H₂O eingefroren und erst dann die entsprechende Menge H₂O₂. Die eingefrorenen Lösungen tauten im Kühlschrank bei 4°C langsam auf, so daß die Reaktanden nach und nach durch das H₂O zueinander diffundieren und miteinander reagieren konnten.

Auf diese Weise ließen sich Kaliumperoxoborate mit einem Gehalt von 26,97% K, 8,63% B und 25,76% O_a mit K:B:O_a = 1:1,16:2,33 herstellen. In diesen Produkten wurde wahrscheinlich noch Kristall-H₂O₂ angelagert.

Ebenso ließ sich beispielsweise ein Ammoniumperoxoborat herstellen, das mit 22,13% NH₄, 12,66% B und 19,33% O_a ein molares Verhältnis von 1:0,95:0,98 aufweist und zu den O_a-reichsten 1:1:1-Ammoniumsalzen gehört. Leider sind alle Produkte feinkristallin, so daß sich auch diese Methode nicht zur Züch-

tung von Einkristallen eignet.

2.5.2. Gelversuche

Henisch ²⁹ und Wilke ³⁰ beschreiben Diffusionsversuche, bei denen die Reaktionspartner in einem Gel aufeinanderzu wandern und sich im Gel umsetzen. Auf Grund der langsamen Reaktionsgeschwindigkeit können Einkristalle ausgebildet werden. Als Gele werden normalerweise Gelatine, Agar Agar und Natriummethylsilikat $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, das aus käuflichem Wasserglas hergestellt werden kann, verwendet.

Es gibt verschiedene einfache Methoden, mit denen man Kristalle in Gelen züchten kann (Abb. 2). Die erste Möglichkeit eine Gelpräparation durchzuführen, besteht darin, eine Komponente mit dem Gel zu vermischen und erstarren zu lassen. Die zweite Komponente kann dann von außen in das Gel diffundieren. Bei diesem Versuch besteht die größte Schwierigkeit darin, ein festes Gel zu erhalten. Die Bildung eines festen Geles ist nämlich stark pH-abhängig. Der beste Arbeitsbereich liegt im schwach sauren bis schwach basischen. Ein weiteres Problem bilden Reaktionskomponenten, die auch das Gel selbst angreifen, so daß neben der erwarteten Umsetzung eine Zerstörung des Gels eintritt und die gewünschte Reaktion nicht mehr stattfinden kann.

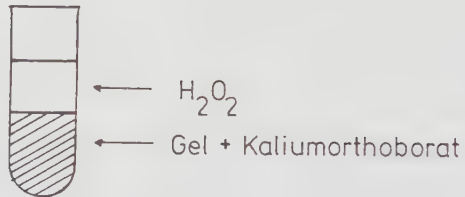
Im Rahmen dieser Arbeit wurden Ansätze mit Gelatine und Agar Agar durchgeführt.

Aus einer 2,5%igen Lithiumorthoboratlösung und 0,6 g Gelatine wurde ein festes Gel hergestellt und mit der zur Reaktion benötigten Menge H_2O_2 überschichtet. Das H_2O_2 oxidiert die Gelatine, so daß sich das Gel auflöst und keine Umsetzung eintritt.

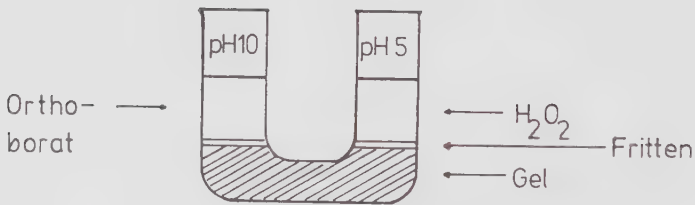
Erfahrungsgemäß bilden 1 bis 5%ige Agarlösungen feste Gele ²⁹. Versetzt man eine 3%ige Kaliumorthoboratlösung mit der zur Herstellung einer 1%igen Agarlösung entsprechenden Menge Agar Agar, so bildet sich nach dem Aufkochen eine klare Lösung, die beim Abkühlen bei ca. 25°C erstarrt. Kurz vor dem Erstarren konnte der pH-Wert 10 gemessen werden. Eine entsprechende 2,5%ige Agar-

Abbildung 2: Versuchsanordnungen zur Kristallzüchtung in Gelen

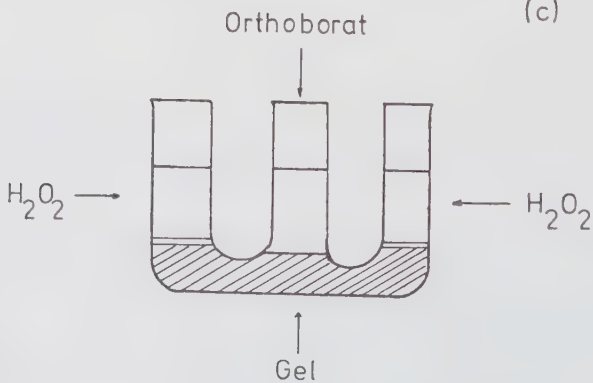
(a)



(b)



(c)



lösungen lassen sich nicht darstellen, da sie sehr dickflüssig sind und sich nicht mehr in die Reaktionsgefäße einfüllen lassen. Die gebildeten Gele wurden 24 h stehengelassen, damit sie stabiler wurden. Erst dann wurde das zur Reaktion erforderliche H_2O_2 in 3%iger Lösung auf das Gel gegeben.

Wenn H_2O_2 in das Gel diffundiert, kann man die Bildung von Gasblasen beobachten. Agar Agar ist ein Polysaccharid, das aus Algen gewonnen wird. H_2O_2 scheint sich auch mit Agar Agar umzusetzen, denn die Reaktion führt zu einer starken Gasentwicklung, die das 1%ige Gel förmlich auseinander treibt. Damit ist die Diffusion der noch verbliebenen Reaktanden völlig unmöglich. Lediglich die 2,5%igen Agarlösungen werden von H_2O_2 langsamer angegriffen, so daß in diesen Versuchen am ehesten mit einem Produkt gerechnet werden könnte.

In einigen Versuchen (Abb.2a) wurden aus 100 ml H_2O 1%ige Agarlösungen hergestellt, die kurz vor dem Erstarren bei 32°C mit 14,5 ml 30%igem H_2O_2 versetzt wurden. Die Lösungen besitzen den pH-Wert 5, so daß in diesem Fall ein saures Gel entsteht. Nach 24 h haben sich kleine Gasbläschen im Gel gebildet. Erst wenn man 3%ige Kaliumorthoboratlösung in das Gel diffundieren läßt, entsteht eine starke Gasentwicklung, die die Diffusion unterbindet. Die Zerstörung des Agargels ist im alkalischen Bereich wesentlich stärker möglich als im sauren. Die eindringende Orthoboratlösung verschiebt den pH-Wert in den alkalischen Bereich, etwa zu pH 10.

Durch die Verwendung eines U-Rohres entsteht eine andere Versuchsanordnung (Abb.2b), bei der die Reaktanden aufeinanderzu diffundieren. Die eigentliche Umsetzung erfolgt dann im Mittelteil des U-Rohres, in dem sich dann günstigenfalls Kristalle abscheiden. Im angesetzten Versuch wurden je 40 ml Kaliumorthoboratlösung und 3%iges H_2O_2 eingesetzt. Eine Zerstörung des 1%igen Gels wurde nicht beobachtet, da die Orthoboratlösung nicht durch die Fritte diffundieren kann. Aus diesem Grund muß der Versuchsaufbau geändert werden. Dazu kann man ein U-Rohr verwenden, das im Mittelraum einen weiteren Ansatz besitzt (Abb.2c). Dieses zusätzliche Rohr wurde mit einer Komponente

beschiedigt, die direkt in das Gel diffundieren kann. In dem vorliegenden Versuch handelt es sich dabei um die 3%ige Orthoboratlösung. Die 3%ige Wasserstoffperoxidlösung kann von beiden Seiten durch die Fritten in den Mittelraum diffundieren. In dem mit Agar Agar ausgefüllten Mittelraum kann sich H_2O_2 mit $K [B(OH)_4]$ umsetzen. Das Eindringen der Orthoboratlösung in das Gel bewirkt auch hier wieder eine pH-Verschiebung in den alkalischen Bereich. Man beobachtet wie schon in den vorangegangenen Versuchen eine Zerstörung des Gels durch eine starke Gasentwicklung.

Die verschiedenen Ansätze wurden ungefähr acht Wochen bei Raumtemperatur und auch bei $4^{\circ}C$ im Kühlschrank aufbewahrt. In dieser Zeit fielen keine Produkte aus.

2.5.3. Einfache Diffusionsverfahren

Ein gängiges Verfahren zur Züchtung größerer Kristalle ist auch die Diffusion zweier Reaktanden durch ein Lösungsmittel aufeinanderzu. Die einfachste Anordnung wäre folgende: man stellt zwei kleine Bechergläser, die jeweils mit einer Komponente der zur Umsetzung erforderlichen Substanzen gefüllt sind, in ein großes Becherglas, das mit einem Lösungsmittel gefüllt wird, so daß die kleinen Bechergläser vollständig bedeckt sind. Als Luftabschluß kann man die Flüssigkeitsoberfläche mit Paraffinöl abdecken. Selbst wenn man in das eine Glas konzentrierte Orthoboratlösung einfüllt und in das zweite 30%iges H_2O_2 , so bildet sich kein festes Produkt, weil die Verdünnung der Lösung zu groß wird und eine Hydrolyse der gebildeten Salze eintritt.

Eine andere Möglichkeit bietet die Verwendung eines U-Rohres (Abb.2c), das mit zwei Glasfritten versehen ist, durch die die Komponenten in den Mittelraum des U-Rohres diffundieren können. Der Mittelraum kann mit einem Lösungsmittel oder einem Gel (Kap. 2.5.2.) gefüllt sein. Benutzt man ein Lösungsmittel, so gibt man Glaswolle oder Raschig-Ringe in den Mittelraum, damit die Kristalle nicht an der Glaswand wachsen. Diese Versuche wurden

bei Raumtemperatur und unter Kühlung auf 4°C durchgeführt. Man konnte aber nur immer wieder eine starke Sauerstoffentwicklung im Mittelraum des U-Rohres beobachten, so daß keine Peroxoboratbildung erfolgte.

2.6. Umkristallisationsversuche

Viele Produkte bildeten sich in feinkristalliner Form. Da eine Röntgenstrukturuntersuchung möglichst vieler Salze erfolgen sollte, lag es nahe zu versuchen, die Salze durch Umkristallisieren größer zu erhalten. Als Lösungsmittel kommt ausschließlich H_2O in Frage, da sich die Peroxoborate in anderen Lösungsmitteln nicht lösen. In wäßriger Lösung wird der den Verbindungen zugrundeliegende Anionenring aber schnell hydrolysiert, so daß man sogar die Sauerstoffabgabe optisch verfolgen kann. Ein weiterer Zusatz von H_2O_2 kann den O_2 -Verlust nicht ausgleichen. Als Produkte fallen letztendlich Polyborate aus.

3. Analyse der hergestellten Verbindungen

3.1. Bestimmung der Kationenkonzentrationen und des Borgehaltes

Die quantitative Bestimmung des Alkali- und Borgehaltes erfolgte durch potentiometrische Titration ^{31,32,33}. Dazu wurde ein Potentiograph E 536 der Firma Metrohm mit angeschlossener Kolbenbürette verwendet. Mit diesem Gerät kann man die erste Ableitung der potentiometrischen Kurven aufzeichnen, so daß die Äquivalenzpunkte als Peaks erscheinen.

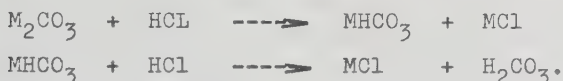
Für jede Analyse wurden ≈ 30 mg Substanz eingewogen und in 50 ml H_2O gelöst. Die Base wurde mit 0,1 n HCl über den Äquivalenzpunkt hinaus titriert. Die entstehende saure Lösung wurde mit 0,1 n KOH zurücktitriert. Nach Erreichen des Äquivalenzpunktes wurden ca. 10 g Mannit zur Azidifizierung der Borsäure zugefügt. Der aus dieser Analyse erhaltene Borgehalt muß korrigiert werden, da Mannit selbst etwas sauer reagiert. Von der für die Titration benötigten Menge müssen 0,07 ml KOH abgezogen werden ³².

Die Ermittlung der Li-, Na- und K-Gehalte der hergestellten Salze mit Hilfe der potentiometrischen Titration ist völlig problemlos. Die ersten Schwierigkeiten treten bei Kationen mit hohem Atomgewicht auf, wie Rb^+ , Cs^+ und Tl^+ . Da das Atomgewicht des Kations in die Auswertung der Titrationskurve mit eingeht, bewirken kleine Ungenauigkeiten bei der Titration einen größeren Fehler als bei der Titration eines Na-Salzes. Aus diesem Grund wurde der Rb- und Cs-Gehalt auch gravimetrisch (Kalignost) bestimmt.

Weitere Schwierigkeiten traten bei der Titration der carbonathaltigen Salze auf. Die Darstellung der Rb-, Cs- und Tl-Peroxoborate geht jeweils vom entsprechenden Carbonat aus. Ebenso wird bei der elektrolytischen Darstellung der Na- und K-Salze das Carbonat als Sauerstofflieferant eingesetzt, so daß die erhaltenen Produkte nicht carbonatfrei entstehen. Die einzige Ausnahme von den Salzen mit den schweren Kationen bilden die Tl-Salze, die carbonatfrei entstehen.

3.1.1. Titration der carbonathaltigen Salze

Titriert man die reinen Carbonate, so erhält man zwei Peaks, die einer zweistufigen Neutralisation entsprechen, da die Carbonate Salze einer zweibasigen Säure sind:



Um den Einfluß des Carbonatgehaltes auf die Titration der Peroxoborate zu erfassen, wurden zuerst die reinen Carbonate titriert, dann Gemische aus Borsäure und Carbonaten. Zum einen mußte eine Beeinflussung der Bortitrationen ausgeschlossen sein und zum anderen darf die Verschiebung der Carbonatpeaks ausschließlich vom Alkaligehalt des Peroxoborats beeinflußt werden.

Diese Titrationmethode wird am Beispiel der Rubidiumperoxoborate erklärt.

Die Titrationskurve von reinem Rb_2CO_3 mit HCl weist zwei gleich große Peaks auf, die einen Gesamtgehalt von 70,31% Rb liefern. Der theoretische Gehalt an Rb für reines Rb_2CO_3 beträgt 74,02%, d.h. man würde bei dieser Analyse einen relativen Fehler von 5% machen, wenn man davon ausgeht, daß reines Rb_2CO_3 vorgelegen hat. Sicherlich ist dieser Fehler nicht ganz so groß, da das vorliegende Rb_2CO_3 stark hygroskopisch ist.

Stellt man Gemische aus Rb_2CO_3 und H_3BO_3 her, so verändert sich die Lage der Peaks zueinander. Durch den Zusatz von Borsäure erfolgt eine Verschiebung in der Art, daß die erste Stufe größer als die zweite wird (Tabelle 9).

Tabelle 9: Stufengröße in Abhängigkeit des $\text{Rb}:\text{B}$ -Verhältnisses

$\text{Rb} : \text{B}$	1.Stufe (%)	2.Stufe (%)	Differenz (%)
0,43 : 1	39,59	38,86	0,73
0,66 : 1	38,82	31,06	7,76
1,17 : 1	39,93	31,05	8,92
2,3 : 1	64,14	7,9	56,24
6,9 : 1	38,69	34,49	4,2

Bei geringen Rb-Konzentrationen fällt die Zunahme der 1. Stufe nicht groß ins Gewicht. Sowie das Rb:B-Verhältnis annähernd gleich wird, steigt die Differenz zwischen beiden Stufen. Man kann sich vorstellen, daß durch die Zugabe der Borsäure eine $\text{Rb} [\text{B}(\text{OH})_4]$ -Bildung eintritt. Dieses Orthoborat wird im ersten Schritt der Neutralisation des Carbonats mit neutralisiert. Aus der Differenz der beiden Stufen läßt sich damit der Gehalt des an das Borat gebundenen Rubidiums errechnen.

Dieses Ergebnis läßt sich auf die Titration der carbonathaltigen Peroxoborate übertragen, da dort die gleichen Verhältnisse vorliegen. Die erste Stufe ist immer größer als die zweite, so daß man aus der Differenz den Anteil des gebildeten Rubidiumperoxoborates errechnen kann. Zur Überprüfung der Analysen kann man die Bestimmung des C-Gehaltes aus der Elementaranalyse heranziehen (Kapitel 3.2). Beide Methoden liefern übereinstimmende Carbonatgehalte.

Die Bestimmung des Borgehaltes wird durch die Anwesenheit von Rb_2CO_3 nicht gestört, wenn $\text{Rb:B} = 1:1$ ist. Diese Titrationen weisen einen relativen Fehler von maximal 1% auf.

3.1.2. Gravimetrische Bestimmung von Rb und Cs

Rb^+ und Cs^+ wurden mit Tetraphenylbor-natrium (Kalignost) als $\text{Rb} [\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ und $\text{Cs} [\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ quantitativ gefällt ³⁴. Dazu wurden ca. 50 mg des zu untersuchenden Salzes in 100 - 200 ml H_2O gelöst. Die Lösung wurde mit CH_3COOH angesäuert. Unter Rühren wurde bei Raumtemperatur der 1 1/2 bis zu zweifache Überschuß an Kalignostlösung zugetropft. Nach fünfminütigem Absitzen des Niederschlags wurde die Lösung auf einem Filtertiegel A2 abfiltriert. Die Vollständigkeit der Fällung wurde zur Sicherheit kontrolliert. Der erhaltene Niederschlag wurde mehrmals mit CH_3COOH enthaltendem H_2O gewaschen und dann bei 120°C im Trockenschrank getrocknet. Nach ≈ 30 Minuten erhält man Gewichtskonstanz.

Mit dieser Methode kann man den Gesamtgehalt an Rb und Cs der Substanz sehr genau bestimmen, aber man kann nicht zwischen gebildetem Rubidiumperoxoborat oder Rubidiumcarbonat differen-

zieren, was hier als entscheidender Nachteil angesehen werden muß.

3.2. Elementaranalyse

Der Gehalt an C,H,N der hergestellten Salze wurde im Institut für Organische Chemie der FU Berlin an einem CHN Analyzer bestimmt. Das war für alle carbonathaltigen Verbindungen wichtig, da man anhand des C-Gehaltes das Mischungsverhältnis von entstandenem Peroxoborat und Carbonat errechnen kann. Ferner ließ sich der Stickstoffgehalt der Ammoniumsalze auf diese Weise leicht ermitteln.

3.3. Bestimmung des aktiven Sauerstoffs

Die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs erfolgte durch iodometrische Titration³⁵. Dazu wurden ca. 30 mg Substanz in 9%iger H_2SO_4 gelöst und unter Rühren festes KI zugegeben. Einige Tropfen gesättigter Ammoniummolybdatlösung dienten als Katalysator. Es wurde mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung titriert, bis die Lösung nur noch schwach gelb gefärbt war. Zur besseren Endpunktbestimmung wurden einige Tropfen Stärkelösung als Indikator zugesetzt und bis zur Entfärbung der blauen Lösung titriert.

Schwierigkeiten traten nur bei Titrationen der Tl-Salze auf. Setzt man der Probelösung KI zu, so wird nicht nur I_2 gebildet, sondern auch gelbes TlI. Am besten gibt man von Anfang an Stärkelösung als Indikator zur Probelösung und titriert bis zum Verschwinden der Blaufärbung, d.h. bis zum Erscheinen einer gelben Lösung.

Die Bildung des TlI stört die Bestimmung des O_a nicht, wenn man immer im Überschuß von KI arbeitet. Läßt man die Probelösung über einen Kationenaustauscher laufen und ersetzt Tl^+ gegen H^+ , so ergibt die iodometrische Titration exakt den gleichen Wert für O_a , den man in der Thalliumperoxoboratlösung bestimmen kann.

4. Röntgenographische Verfahren

Die Herstellung von Einkristallen der Peroxoborate ist nicht leicht. Die Verbindungen fallen entweder amorph, feinkristallin oder verzwillingt an, so daß eine Strukturbestimmung mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse sehr schwierig durchzuführen ist. Die erste bekannte Untersuchung veröffentlichte Hansson 1961⁶ für $\text{Na}_2 [\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Erst 1978 gelang es mit den inzwischen weiter entwickelten röntgenographischen Methoden die Strukturbestimmung zu wiederholen und zu verfeinern (Carrondo⁷, Pawel⁸).

4.1. Nachweis der Kristallinität

Es wurde versucht, möglichst viele Peroxoborate kristallin zu erhalten und von diesen Verbindungen Einkristalle zu züchten. Es ließen sich jedoch nur vom Lithiumsalz beständige Einkristalle züchten, die zur Röntgenstrukturbestimmung benutzt werden konnten. Die anderen Salze fielen feinkristallin an. Ihre Kristallinität konnte durch Aufnahme von Diffraktogrammen nachgewiesen werden.

Polykristalline Substanzen kann man mit Hilfe von Pulvermethoden untersuchen; das ist dann wichtig, wenn man die Kristalle nicht mehr einzeln handhaben kann. Die Kristalle reflektieren den Röntgenstrahl, wenn einer ihrer Netzebenensätze einen Winkel θ mit dem primären Röntgenstrahl bildet, so daß die Bragg'sche Gleichung $n \lambda = 2d \sin \theta$ (Buerger³⁶) erfüllt ist. Die reflektierten Strahlenbündel schließen mit der Primärstrahlrichtung einen Winkel von 2θ ein; deswegen liefert die Aufzeichnung der Intensität der reflektierten Röntgenstrahlung in Abhängigkeit der 2θ -Werte eine Aussage über die Kristallinität von Substanzen. Zu jedem 2θ -Wert läßt sich über die Bragg'sche Gleichung der zugehörige Netzebenenabstand d_{hkl} errechnen, so daß als Ergebnis eines Diffraktogramms eine Liste von d-Werten der Netzebenensätze des Kristalls mit den relativen Reflexintensitäten von hkl erhalten wird.

Es kann passieren, daß verschieden indizierte Reflexe gleiche

d-Werte haben und damit Beiträge zur selben Pulverlinie beisteuern, so daß es im allgemeinen sehr schwierig ist, Daten für die Strukturbestimmung aus Pulverdiagrammen zu gewinnen. Die entscheidende Möglichkeit dieser Methode ist die 100%ige Identifizierung einer Substanz, da für jede kristalline Phase ein charakteristisches Diffraktogramm anfällt.

Die Diffraktogramme der untersuchten Substanzen wurden mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 und 11 aufgeführt. Bemerkenswert ist, daß die Diffraktogramme der K-Salze bereits in der ASTM-Kartei ^{37,38} vertreten sind. Sie stammen von Proben, die von der Firma Degussa im Rahmen von zwei Patenten 1953 und 1954 hergestellt worden sind (39,40). Die beiden Substanzen konnten damals so weit untersucht werden, daß die Angabe der Raumgruppen und der entsprechenden Zellkonstanten möglich war. Danach ist das 1:1:1-Salz, $\text{KBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, orthorhombisch mit $a = 934 \text{ pm}$, $b = 1065 \text{ pm}$ und $c = 597,8 \text{ pm}$. Für das 1:1:2-Salz findet sich eine triklin Elementarzelle mit $a = 586 \text{ pm}$, $b = 639 \text{ pm}$, $c = 543 \text{ pm}$, $\alpha = 110,55^\circ$, $\beta = 97,11^\circ$ und $\gamma = 89,90^\circ$.

Die Diffraktogramme der selbst hergestellten Salze sind alle mehrfach aufgenommen worden, so daß die tabellierten Diffraktogramme für die Salze charakteristisch sind. Die erhaltenen K-Salze liefern die schon bekannten Diffraktogramme (ASTM-Kartei). Die NH_4 -, Rb- und Cs-Salze liefern sehr linienarme Pulverdiagramme, die dafür sprechen, daß die Substanzen nicht vollständig kristallin sind.

Tabelle 10: Die Diffraktogramme der 1:1:1-Salze

$\text{Li}_2 [\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]$		$\text{K}_2 [\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]$		$(\text{NH}_4)_2 [\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]$	
d	I/I ₁	d	I/I ₁	d	I/I ₁
6,87	100	7,11	19	6,26	5
4,22	100	5,25	65	5,68	100
3,91	34	4,67	6	5,40	43
3,41	64	4,27	12	5,01	6
3,16	14	3,66	65	4,73	8
2,91	60	3,33	55	4,64	6
2,73	28	3,06	85	4,29	4
2,55	28	2,99	100	4,09	6
2,47	20	2,91	30	3,75	6
2,41	31	2,84	55	3,40	17
2,32	25	2,75	5	3,27	50
2,22	47	2,68	25	3,14	15
2,18	51	2,55	25	3,05	14
1,99	42	2,51	65	3,01	21
		2,45	55	2,97	16
		2,36	40	2,79	30
		2,32	5	2,698	13
		2,29	40	2,59	15
		2,22	14	2,229	7
		2,12	10	2,24	6
		2,08	17	2,19	12
		1,99	20	2,14	15

Tabelle 11: Die Diffraktogramme der 1:1:2-Salze

K	d	I/I_1	NH ₄	d	I/I_1	Tl	d	I/I_1	Rb	d	I/I_1	Cs	d	I/I_1
5,83	14	6	5,91	5,08	78	9,12	30	9,61	37					
5,75	17	100	4,53	4,77	10	4,57	24	5,55	32					
4,67	29	2	3,69	4,56	45	4,11	27	4,85	35					
3,99	30	3	3,31	4,04	53	3,49	95	4,00	41					
3,51	8	33	3,14	3,77	30	3,31	68	3,66	100					
3,48	21	29	2,97	3,24	34	3,23	75	3,57	80					
3,27	27	99	2,92	3,10	77	3,19	95	3,34	49					
3,13	38	75	2,53	3,06	100	3,11	92	3,27	80					
3,05	65	38	2,47	2,91	72	3,10	100	3,20	98					
2,95	100	60	2,40	2,59	36	3,06	50	3,07	59					
2,87	76	39	2,19	2,46	44	2,41	50	2,82	51					
2,65	77	26	2,11	2,39	34	2,40	50	2,70	27					
2,49	31	26	2,08					2,63	23					
2,40	24	20	2,01					2,60	38					
2,36	60	7	1,94					2,55	41					
2,30	38							2,50	44					
2,22	10							2,45	32					
2,14	25							2,33	23					
2,06	25							2,23	39					
								2,13	35					
								2,06	43					

4.2. Untersuchung des Lithiumsalzes

4.2.1. Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Aus Weissenberg- und Precessionaufnahmen konnte für das Lithiumsalz eine monokline Symmetrie der Raumgruppe $P2_1/c = C_{2h}^5$ ermittelt werden ⁴⁸.

Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte mit einem Einkristalldiffraktometer Syntex $P2_1$. Unter Verwendung von $MoK\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator) wurden die Intensitäten von 642 unabhängigen Reflexen vermessen. 533 Reflexe wiesen die Intensitäten $I \geq 2 \sigma(I)$ auf; sie wurden für die anschließende Strukturbestimmung verwendet. Die Intensitäten wurden einer Lorentz- und Polarisationskorrektur unterzogen und in Strukturamplituden umgerechnet. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht vorgenommen.

Die Struktur wurde mit direkten Methoden (MULTAN, Germain et al., 1971 ⁴¹) gelöst und mit einem "least-squares"-Programm (Stewart, 1976 ⁴²) verfeinert. Der konventionelle R-Wert betrug 4,5%, der R_w -Wert 3,8%. Benutzt man bei der "least-squares"-Verfeinerung ein Gewichtungsschema mit Hilfe des Programms "WTLSSQ", so erhält man für die Gewichtung mit $1/\sigma(I)$ einen höheren R_w -Wert von 4,7%, aber kleinere Standardabweichungen für die Lageparameter und die Bindungslängen der Atome.

Die Gitterkonstanten betragen $a = 704,0(5)$ pm, $b = 788,0(4)$ pm, $c = 508,5(2)$ pm und $\beta = 97,98(5)^\circ$; $Z = 2$.

Die Röntgendichte wurde zu $D_c = 1,997$ Mg m⁻³ berechnet. Die Atomkoordinaten und die anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} sind in Tabelle 12 aufgeführt; die verwendeten U_{ij} in pm² sind mit 10^4 multipliziert.

4.2.2. Beschreibung und Diskussion der Struktur

Die Strukturuntersuchung zeigt, daß man die untersuchte Verbindung als Dilithium-tetrahydroxo-di- μ -peroxoborat $Li_2[B_2(O_2)_2(OH)_4]$ bezeichnen muß. Dieses Salz besteht aus

Tabelle 12

Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren, multipliziert mit 10^4 in pm^2 . Die anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert als $T = \exp. [-2\pi^2 (U_{11}a^{*2}h^2 + U_{22}b^{*2}k^2 + U_{33}c^{*2}l^2 + 2U_{12}a^{*}b^{*}hk + 2U_{13}a^{*}c^{*}hl + 2U_{23}b^{*}c^{*}kl)]$. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Stellen der Zahlenwerte.

Atom	x	y	z	U	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
B	19,93(3)	53,19(3)	102,74(4)		116(10)	154(12)	153(11)	1(9)	26(8)	-9(9)
Li	10,07(5)	32,67(4)	56,34(7)		271(18)	189(18)	178(16)	-54(16)	19(14)	11(14)
O 1	35,41(2)	64,84(2)	109,73(4)		180(7)	220(8)	301(9)	-38(7)	89(7)	-138(7)
O 2	25,40(2)	37,48(2)	90,97(3)		109(7)	147(7)	197(7)	6(6)	40(6)	-51(6)
O 3	5,56(2)	62,46(2)	82,89(3)		171(7)	128(7)	176(7)	-27(6)	33(5)	1(6)
O 4	10,19(1)	49,67(1)	126,53(1)		164(7)	152(7)	134(6)	-15(7)	11(5)	-16(6)
H 1	33,7(4)	70,1(3)	120,9(5)	331(82)						
H 2	36,6(4)	36,8(3)	91,4(5)	342(76)						

einzelnen $[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]^{2-}$ -Einheiten, die über Li^+ -Kationen miteinander verknüpft sind, so daß ein dreidimensionales Netzwerk entsteht.

Die Koordination des Li^+ -Ions ist bemerkenswert, da Lithium hier die Koordinationszahl 6 besitzt. In den bekannten wasserhaltigen Boraten $\text{Li}_3[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2] \cdot \text{I}$ (Bondareva et al. 1978⁴³) und $\text{Li}_3[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2] \cdot \text{II}$ (Sokolova et al.⁴⁴) sowie in $\text{Li}[\text{B}(\text{OH})_4]$ (Höhne, 1964, 1966⁴⁵) treten Lithiumionen immer mit der Koordinationszahl vier auf. Im wasserfreien $\text{Li}_6\text{Ho}[\text{BO}_3]_3$ (Abdullaev et al., 1977⁴⁶) oder $\text{Li}_6\text{Yb}[\text{BO}_3]_3$ (Adullaev et al., 1977⁴⁷) hat ein Teil der Li^+ -Ionen daneben auch die Koordinationszahl fünf. Häufiger findet man dagegen in Lithiumboraten eine verzerrte tetraedrische Li^+ -Koordination mit zusätzlich zwei viel weiter entfernten O-Atomen. Li^+ besitzt also die gleiche Koordinationszahl im Peroxoborat wie das Na^+ in $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Im Gegensatz zum Natriumsalz gibt es nicht zwei kristallographisch verschiedene Kationen, die oktaedrisch koordiniert sind und über die gebundenen OH-Gruppen die Anionen- und Kationenketten verknüpfen. Es existiert nur ein einziges Li^+ -Ion, das ganz allein die Anionen miteinander verbindet. Jedes Li^+ verknüpft dabei drei Anionenringe miteinander. Zwei der Li-O-Bindungen sind Bindungen zu einer OH-Gruppe (Abb. 3); diese sind als Li-O2-Abstände bezeichnet worden (Tabelle 13). Die Bindungslängen sind unterschiedlich, da die OH-Gruppen zu zwei verschiedenen Anionenringen gehören. Die vier weiteren Li-O-Bindungen sind Bindungen zu Ringsauerstoffatomen, die als O3 und O4 bezeichnet werden. Die Li-O-Abstände liegen zwischen 197 und gut 225 pm; der Durchschnitt beträgt 209,7 pm und ist damit etwas höher als in $\text{Li}_3[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2] \cdot \text{I}$ mit 203,8 pm oder in $\text{Li}[\text{B}(\text{OH})_4]$ mit 196,6 pm im Mittel.

Die Boratome der Anionenringe sind tetraedrisch koordiniert; jedes der beiden gleichen B-Atome bindet zwei Ringsauerstoffatome und zwei OH-Gruppen (Abb. 4). Die Abstände B-O1 und B-O2 entsprechen den B-OH-Abständen; ihr Abstand beträgt im Mittel 144 pm (Tabelle 13). Dieser Wert stimmt genau mit dem Wert der B-OH-Abstände im Natriumperoxoborat überein. Die Borabstände

Tabelle 13: Atomabstände in pm (Standardabweichung)

Atome	Abstand (pm)	Atome	Abstand (pm)	Atome	Abstand (pm)
B-01	143,1(3)	Li-02 ^e	212,9(7)	01-H1	72(9)
B-02	145,0(3)	Li-02 ^b	197,0(7)	02-H2	79(6)
B-03	151,4(3)	Li-03 ^d	216,2(7)	03-04	148,9(3)
B-04	149,7(3)	Li-03 ^f	205,3(7)		
		Li-04 ^a	202,4(7)		
		Li-04 ^c	225,3(7)		

a ohne Symmetrieoperation;

b = x,y, 1+z;

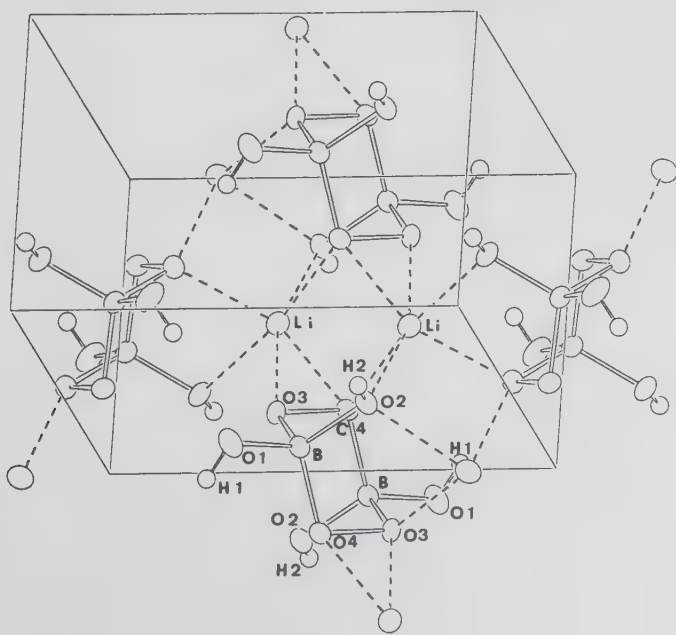
c = -x, 1-y, 1-z;

d = -x, 1-y, -z;

e = x, 1/2-y, z-1/2;

f = -x, 1/2+y, 1/2-z.

Abb. 3: Die Elementarzelle von $\text{Li}_2 [\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]$. Projektion in die b,c-Ebene, Drehung 15° um die x- und 15° um die y-Achse



zu den Ringsauerstoffatomen O3 und O4 betragen durchschnittlich 150,5 pm und sind damit etwas länger als im Natriumsalz, in dem die B-O-Abstände im Mittel 149,5 pm betragen.

Die Bindungswinkel (Tabelle 14) zwischen den Bor- und den Sauerstoffatomen liegen in der Größenordnung des Tetraederwinkels von $109,5^\circ$, wobei aber auffällt, daß der Winkel zwischen den OH-Gruppen O2-B-O1 mit $114,8^\circ$ erheblich größer ist als die anderen O-B-O-Winkel, die zwischen 106 und 110° liegen.

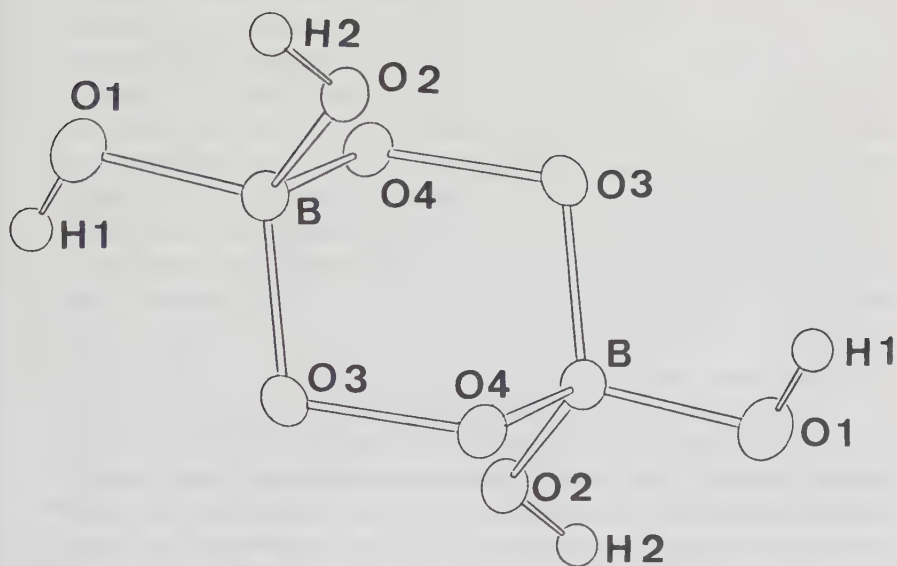
Die OH-Abstände (Tabelle 13) O1-H1 und O2-H2 sind mit 72 und 79 pm sehr kurz. Im Natriumperoxoborat wurden ebenfalls so kurze O-H-Abstände berechnet. Die O3-O4-Abstände betragen 148,9 pm; die Ringsauerstoffatome des Natriumperoxoborates sind 148,4 pm voneinander entfernt.

Der Anionenring des Lithiumperoxoborates unterscheidet sich eigentlich nur im Winkel B-O3-O4 von dem des Natriumsalzes. Im Lithiumsalz beträgt er $107,9^\circ$ (Tabelle 14), im Natriumsalz dagegen $109,3^\circ$, d.h. im Lithiumperoxoborat ist die Sesselform des Anionenringes nicht so stark ausgeprägt.

Tabelle 14: Bindungswinkel in $^\circ$ (Standardabweichung)

O1-B-O4	109,0(3)	Li-O2-B	112,4(3)
O2-B-O4	110,9(3)		
O2-B-O1	114,8(3)	B-O3-O4	107,9(2)
O3-B-O4	106,6(3)		
O3-B-O1	106,0(3)	O3-O4-B	105,2(2)
O3-B-O2	109,1(3)		

Abb. 4: Das Peroxoboration $[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]^{2-}$



5. Infrarotspektren

In den bis jetzt bekannten Arbeiten über Peroxoborate (Sommer 1971 ³³, Koberstein 1970 ¹², Marquard 1977 ³¹, Helmert ¹⁴) sind zahlreiche Infrarotspektren dieser Verbindungen diskutiert worden, weil die Interpretation von Spektren die einzige Möglichkeit war, etwas über die Struktur der Verbindungen auszusagen, da keine kristallinen Salze vorlagen. Als Grundlage der Diskussion diente lediglich die röntgenographisch ermittelte Struktur des Natriumsalzes, die durch die jetzige Kenntnis der Struktur des Lithiums Salzes verbessert wird. Es soll versucht werden, anhand der IR-Spektren genauere Aussagen über die Struktur der höheren Peroxoborate und auch der thermischen Abbauprodukte der einzelnen Verbindungen zu treffen.

5.1. Aufnahmetechnik

Die Infrarotspektren der Peroxoborate wurden im Bereich von 500 bis 4000 cm^{-1} am Infrarotspektrometer Unicam SP1100 aufgezeichnet. Die Substanzen wurden in Nujol aufgeschlämmt und zwischen NaCl-Platten vermessen. Bei der Auswertung der Spektren muß man beachten, daß Nujol selbst ein Spektrum liefert. Die Nujol-Banden liegen bei 1370 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 2880 cm^{-1} und 2920 cm^{-1} . Um sicher zu gehen, daß diese Banden keine Absorptionsbanden der zu untersuchenden Substanz verdecken, muß zusätzlich ein Spektrum in Poly-(chlortrifluoräthylen)-öl im Bereich von 1350 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} aufgenommen werden. Die Banden des Polyöls liegen unterhalb von 1400 cm^{-1} , so daß man bei der Vorlage beider Spektren sicher sein kann, daß man keine Absorptionsbande der zu untersuchenden Substanz übersehen hat.

Für die Aufnahme der Spektren werden keine KBr-Preßlinge verwendet, da die Präparation in Nujol schonender ist. Der Druck, der zur Herstellung der KBr-Preßlinge nötig ist, könnte die Substanz zerstören oder auch gebundenes Kristallwasser herauspressen. Es könnte auch passieren, daß das hygroskopische KBr Wasser an die Substanz abgibt, so daß die Spektren keine defi-

nitive Aussage über gebundenes Kristallwasser liefern können.

5.2. Die Spektren der 1:1:1-Salze

5.2.1. Der Bereich von 500 bis 1400 cm^{-1}

Tabelle 15 gibt einen Überblick über die erhaltenen Spektren der 1:1:1-Salze.

Die Spektren dieser Verbindungen sind relativ leicht zu interpretieren, da sie nur wenige Banden besitzen. Die Zuordnung der Banden erfolgte durch Vergleich der Interpretationen der Arbeiten über Peroxoborate^{31,32,33} mit allgemeinen Arbeiten über Infrarotspektren von Boraten (Janda⁴⁹, Seidler⁵⁰).

Die Banden im Bereich von 516 bis 580 cm^{-1} werden den asymmetrischen Deformationsschwingungen des vierbindigen Bors $\delta_{\text{as}}\text{-B}_{(4)}\text{-O}$ zugeordnet. Dabei fällt auf, daß die Spektren von $\text{K}_2 [\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]$ und $\text{Li}_2 [\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]$ zwei Absorptionsbanden in diesem Bereich zeigen. Für diese Moleküle müssen also zwei verschiedene $\delta_{\text{as}}\text{-B}_{(4)}\text{-O}$ -Schwingungen möglich sein. Das Spektrum des Natriumsalzes ist im Vergleich dazu bandenärmer, weil starke Wasserstoffbrückenbindungen die Schwingungsmöglichkeiten des Moleküls beeinträchtigen. Im Ammoniumsalz ist vielleicht aus ähnlichen Gründen nur eine $\delta_{\text{as}}\text{-B}_{(4)}\text{-O}$ -Schwingung möglich.

Im Bereich von 635 bis 685 cm^{-1} tritt bei allen Verbindungen eine Bande auf, die sich der out of plane-Schwingung der OH-Gruppen, der $\gamma\text{-OH}$ -Schwingung, zuordnen läßt.

Betrachtet man den zugrundeliegenden Anionenring, so kann man sich vorstellen, daß die $\text{B}_{(4)}\text{-O}$ -Valenzschwingung in der Ebene auf vier verschiedene Arten möglich ist (Abb.5). Man erkennt sofort, daß zwei dieser Schwingungen einander äquivalent sind (Abb.5a), so daß man eigentlich nur drei verschiedene Schwingungsmöglichkeiten des Anionenringes diskutieren muß.

Die symmetrischen Valenzschwingungen bewirken für das Molekül eine Dipoländerung, d.h. die $\nu_{\text{s}}\text{-B}_{(4)}\text{-O}$ -Schwingung (Abb.5a) muß infrarotaktiv sein. Dagegen ändert sich bei $\nu_{\text{as}}\text{-B}_{(4)}\text{-O}$ das Dipolmoment nicht (Abb. 5b) . Diese Schwingung findet sich im

Tabelle 15: IR-Spektren der 1:1:1-Salze

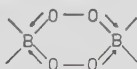
$\text{Li}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]$	530	562	685	741	794	860	940	-	1100	1175	1185	1226	1325
$\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	580	635		785		860	940	-	1075		1170		
$\text{K}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]$	516	575	681	734	750	807	850	950	-	1100	1135	1180	1320
$(\text{NH}_4)_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]$	570	655	708	745	780	850	900	-	1100	1155	1175	1210	1329
Zuordnung der Schwingung	$\delta_{\text{as-B}}(4)-\text{O}$	$\gamma\text{-OH}$	$\nu_{\text{S-B}}(4)-\text{O}$	$\nu\text{-O-O}$	$\nu_{\text{as-B}}(4)-\text{O}$	$\delta\text{-B}(4)-\text{O}$							

IR-Spektrum nicht, muß aber im Ramanspektrum auftauchen (Kap. 6.3.). Die dritte Schwingung (Abb.5c) bewirkt ebenfalls eine Dipoländerung und ist damit infrarotaktiv. Die Banden im Bereich von 708 bis 807 cm^{-1} werden der symmetrischen Valenzschwingung $\nu_s\text{-B}_{(4)}\text{-O}$, und die anderen im Bereich von 900 bis 1200 cm^{-1} werden den asymmetrischen Valenzschwingungen zugeordnet. Die Lage der Valenzschwingungen entspricht in etwa der Zuordnung von Janda für vierbindiges Bor ($\nu_s\text{-B}_{(4)}\text{-O}$ 738 bis 785 cm^{-1} , $\nu_{as}\text{-B}_{(4)}\text{-O}$ 995 bis 1150 cm^{-1}); die Wellenlängenbereiche werden dabei aber stark erweitert.

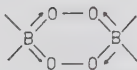
Die für die Peroxoborate charakteristische Bande liegt im Bereich von 850 bis 860 cm^{-1} und entspricht der $\nu\text{-O-O-Valenzschwingung}$.

Im Bereich von 1175 bis 1226 cm^{-1} erscheinen die Absorptionsbanden der $\delta\text{-B}_{(4)}\text{-O}$ -Schwingungen; dabei kann es sich um $\delta\text{-B}_{(4)}\text{-OH}$ oder um $\delta\text{-B}_{(4)}\text{-O-O}$ -Schwingungen handeln.

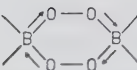
Abb.5: Valenzschwingungen des Anionenringes



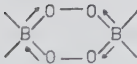
(a) $\nu_s\text{-B}_{(4)}\text{-O}$



(b)



$\nu_{as}\text{-B}_{(4)}\text{-O}$



(c)

5.2.2. Der Bereich von 1600 bis 4000 cm^{-1}

Die Untersuchung dieses Bereiches gibt Aufschluß darüber, ob es sich um eine kristallwasserhaltige Verbindung handelt oder nicht. Wie aus vielen Literaturangaben bekannt ist, liegen im Bereich von 1650 bis 1700 cm^{-1} die δ -H-O-H-Schwingungen des Kristallwassers (Siebert ⁵¹, Williams, Fleming ⁵²). Die stärkste Bande findet man im Spektrum des Natriumsalzes bei 1670 cm^{-1} , in dem ja, wie schon mehrfach erwähnt, sechs Mole H_2O gebunden sind. Das röntgenographisch untersuchte Lithiumsalz ist wasserfrei und zeigt dementsprechend keine Bande. Das Kaliumsalzspektrum zeigt eine starke Bande bei 1675 cm^{-1} , das Ammoniumsalzspektrum dagegen eine sehr schwache bei 1670 cm^{-1} . Das Kaliumsalz enthält offensichtlich nach dem Natrium Salz das meiste Kristallwasser.

In allen vier Spektren taucht im Bereich von 2100 bis 2400 cm^{-1} eine sehr schwache breite Bande auf, die man sicher nicht als Kombinationsschwingung des Kristallwassers auffassen kann, wie es Helmert ¹⁴ in seiner Arbeit tut, da sie auch bei den kristallwasserfreien Verbindungen zu finden ist. Vielleicht könnte man sie den Kombinationsschwingungen der ν -B-OH-Schwingungen zuordnen.

Die OH-Valenzschwingungen liegen im Bereich von 3200 bis 3600 cm^{-1} (Siebert ⁵¹, Williams, Fleming ⁵², Günzler, Bock ⁵³). Dabei kann es sich um gebundene OH-Gruppen, als B-O-H-Gruppen, oder um Kristallwasserschwingungen handeln. Da alle vier Verbindungen B-O-H-Gruppen enthalten, zeigen alle aufgenommenen Spektren eine Absorptionsbande im entsprechenden Bereich. Das Ammoniumsalz zeigt als kristallwasserarmes Salz eine schwache Absorption im Bereich von 3220 bis 3500 cm^{-1} , die allein von den Schwingungen der B-O-H-Gruppen hervorgerufen werden muß. Das Na- und auch das K-Salz zeigen dagegen eine breite Bande, die durch Überlagerung der verschiedenen möglichen OH-Valenzschwingungen zustande kommt. Erstaunlich ist dagegen die breite Bande des kristallwasserfreien Li-Salzes (Tabelle 16).

Tabelle 16: Absorptionsbanden im Bereich der OH-Valenzschwingungen (cm^{-1})

Li	3220	3420	3550
Na	3300 3380	3480	3620
K	3160 - 3700		
NH ₄	3220 - 3500		
Zuordnung der Schwingung	$\nu\text{-B}_{(4)}\text{-O-H}$	$\nu\text{-H-O-H}$	$\nu\text{-B}_{(4)}\text{-OH}$

5.3. Die IR-Spektren der 1:1:2-Salze

5.3.1. Der Bereich von 500 - 1400 cm^{-1}

In Tabelle 17 sind die Spektren der 1:1:2-Salze zur besseren Übersicht zusammengestellt.

Die Spektren der K-, NH₄- und Tl-Salze weisen große Ähnlichkeiten auf. Die asymmetrischen Deformationsschwingungen $\delta_{\text{as}}\text{-B}_{(4)}\text{-O}$ sind im Vergleich zu den 1:1:1-Salzen zu etwas höheren Wellenzahlen verschoben. Sie liegen hier im Bereich von 552 - 575 cm^{-1} .

Nur im K- und NH₄- Salzspektrum läßt sich eine schwache Bande im Bereich der $\gamma\text{-OH}$ -Schwingung bei 670 cm^{-1} finden.

Der Bereich der symmetrischen und auch der asymmetrischen Valenzschwingungen des vierbindigen Bors deckt sich nicht ganz mit den von Janda ⁴⁹ veröffentlichten Angaben: für $\nu_{\text{s}}\text{-B}_{(4)}\text{-O}$ findet man 721 - 783 cm^{-1} ; für $\nu_{\text{as}}\text{-B}_{(4)}\text{-O}$ findet man Banden im Bereich von 880 - 1130 cm^{-1} . Die Schwingungen werden hier schon bei tieferen Wellenzahlen gefunden. Diese Feststellung hat auch schon Celik ⁵⁴ in seiner Diplomarbeit über Ca- und Mg-Peroxoborate gemacht.

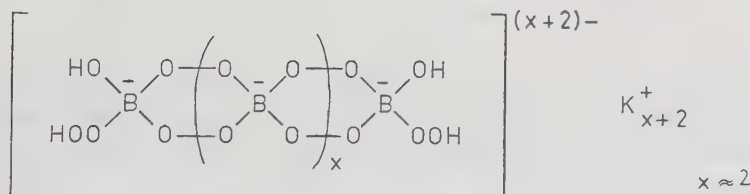
Strittig ist die Zuordnung der Banden im Bereich von 1070 bis 1212 cm^{-1} ; in den Arbeiten von Sommer ³³ und Marquard ³¹ sind sie den $\nu_{\text{as}}\text{-B}_{(4)}\text{-O-O-H}$ -Schwingungen zugeordnet worden. Die Aufspaltung der $\nu_{\text{as}}\text{-B}_{(4)}\text{-O}$ -Schwingung in zwei Absorptionsbereiche von 928 - 1046 cm^{-1} und 1175 - 1235 cm^{-1} (Sommer ³³)

Tabelle 17: IR-Spektren der 1:1:2-Salze im Bereich von 500 - 1400 cm^{-1}

	K	552	570	670	725	775	870	900	-	1070	1070	-	1180
NH_4				670	721	772	860	880	-	1130	1160	1171	1212
Rb					725	770	855	890	-	1140	1140	-	1200
Cs					727	775	855	890	-	1140	1140	-	1200
TL		560	575		734	752	783	875	880	-	1100	1132	1184
Schwingung		$\delta_{\text{as-B}}(4)-\text{O}$	O	$\text{O}-\text{H}$	$\nu_{\text{S-B}}(4)-\text{O}$	O	$\nu-\text{O}-\text{O}$	$\nu_{\text{as-B}}(4)-\text{O}$	O	$\delta-\text{B}(4)-\text{O}$	O		

wurde mit zwei möglichen unterschiedlichen Umgebungen, die das Bor in 1:1:2-Peroxyboraten besitzen kann, erklärt. Es lag die Überlegung zugrunde, daß höhere Peroxyborate nicht mehr in Form von einfachen Ringen vorliegen, sondern in Form von kondensierten Ringen, die Sommer folgendermaßen dargestellt hat:

Abb.6: Struktur des 1:1:2-Kaliumperoxyborates $\text{KBO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$



Da aber in den 1:1:1-Salzen in diesem Bereich ebenfalls Absorptionsbanden auftreten, die den $\delta\text{-B}_{(4)}\text{-O}$ -Schwingungen zugeordnet werden, wird diese Zuordnung auch für die höheren Peroxyborate beibehalten, wobei aber durch die unterschiedliche Strukturierung der Verbindungen eine schärfere Abgrenzung der Absorptionsbereiche der $\nu_{\text{as}}\text{-B}_{(4)}\text{-O}$ - und der $\delta\text{-B}_{(4)}\text{-O}$ -Schwingungen vorliegt.

Die Spektren des Rb- und Cs-Salzes sind gesondert zu betrachten, da die erhaltenen Produkte nicht carbonatfrei sind: so entstand das Rb-Peroxyborat im Durchschnitt mit einem Gehalt von ca. 4% Rb_2CO_3 , das Cs-Peroxyborat mit einem Gehalt von ca. 10% Cs_2CO_3 . Der Vergleich mit den entsprechenden Carbonatspektren liefert keine Verbesserung der Interpretationsmöglichkeit. Man findet die $\nu\text{-O-O}$ -Valenzschwingung für beide Salze bei 855 cm^{-1} . Die $\nu_{\text{as}}\text{-B}_{(4)}\text{-O}$ und die $\delta\text{-B}_{(4)}\text{-O}$ -Schwingungen liegen in den für die anderen Verbindungen angegebenen Bereichen.

5.3.2. Der Bereich von $1400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$

Die IR-Spektren im Bereich von 1400 bis 4000 cm^{-1} unterscheiden sich wesentlich von denen der einfachen Peroxyborate. Die

Verbindungen sind mit Ausnahme des K-Salzes kristallwasserfrei und zeigen dementsprechend keine Absorption bei 1670 cm^{-1} . Ebenso findet man im Bereich von $3200 - 3600\text{ cm}^{-1}$, dem Bereich der ν -OH-Schwingungen und der ν -B-OH-Schwingungen, nur schwache Absorptionsbanden. Das bestärkt die Annahme, daß eine Kondensation der einfachen Peroxoboratringer stattfindet und damit natürlich nicht viele endständige OH- und OOH-Gruppen vorliegen können.

5.4. IR-Spektren der thermischen Abbauprodukte

In Tabelle 18 sind die aufgezeichneten Schwingungsbanden der Abbauprodukte der 1:1:1-Peroxoborate des Lithiums, Natriums und Kaliums und des Abbauproduktes des 1:1:2-Kaliumsalzes aufgeführt.

Die IR-Spektren der thermischen Abbauprodukte der 1:1:1-Salze ähneln sich sehr stark. Sie unterscheiden sich von den Spektren der ursprünglichen Peroxoborate dadurch, daß die Banden im Bereich der $\nu_{\text{as}}\text{-B}_{(4)}\text{-O-}$ und $\delta\text{-B}_{(4)}\text{-O-}$ -Schwingungen in verschiedene Banden aufgespalten sind und keine breiten Absorptionsbereiche mehr aufgezeichnet werden können. Ein Teil der Anionenringe wird jetzt aufgespalten sein, so daß Bruchstücke mit Bor in unterschiedlicher Umgebung gebildet werden. Einige dieser Bruchstücke scheinen dreibindiges Bor zu enthalten, da die Banden bei 920 bzw. 940 cm^{-1} im Na- bzw. K-Abbauproduktspektrum den $\nu_{\text{s}}\text{-B}_{(3)}\text{-O-}$ -Schwingungen zugeordnet werden können.

Das Spektrum des Abbauproduktes des 1:1:2-Kaliumsalzes zeigt einen breiten Absorptionsbereich bei 850 bis 900 cm^{-1} , der durch eine Überlagerung der $\nu\text{-O-O-}$ -Schwingung mit $\nu_{\text{s}}\text{-B}_{(3)}\text{-O-}$ -Schwingungen entstehen kann. Die breite Bande der $\delta\text{-B}_{(4)}\text{-O-}$ -Schwingungen ist im Vergleich zum Spektrum des 1:1:2-Salzes zu tieferen Wellenzahlen verschoben. Es handelt sich dabei um eine Verschiebung um ca. 50 cm^{-1} .

Tabelle 18: IR-Spektren der thermischen Abbauprodukte (cm^{-1})

Li (1:1:1)	Na (1:1:1)	K (1:1:1)	K (1:1:2)	Zuordnung der Schwingungen
721	720	725	722	
770	770	775	770	$\nu_{\text{S-B}}(4)-\text{O}$
795		800		
840	850	840	850 - 900	$\nu-\text{O}-\text{O}$
890	895	890		
	920	940		$\nu_{\text{S-B}}(3)-\text{O}$
940	940			
975	975	970	980	$\nu_{\text{as-B}}(4)-\text{O}$
1030	1040	1030	1020 - 1140	$\delta-\text{B}(4)-\text{O}$
1070	1070			
1155	1160	1160	1165	
1175	1175		1180	$\nu_{\text{as-B}}(3)-\text{O}$
1210	1210	1230		
1300	1310	1310	1310	
3300	3180	3320	3200	$\nu-\text{OH}$
3600	3400			
	3600	3620	3300 - 3700	$\nu-\text{B}(4)-\text{OH}$

5.5. IR-Spektrum des "Perborax"

Das IR-Spektrum des "Perborax" (Tabelle 19) unterscheidet sich klar von den Spektren der Peroxoborate.

Die Banden bei 721 und 780 cm^{-1} lassen sich den symmetrischen Valenzschwingungen $\nu_{\text{s}}\text{-B(4)-O}$ zuordnen. Eine schwache Bande bei 860 cm^{-1} deutet auf das Vorhandensein von Peroxobrücken hin, da sie der $\nu\text{-O-O}$ -Valenzschwingung zugeordnet werden muß.

Die Aufspaltung des Bereiches von 920 - 1200 cm^{-1} in vier Absorptionsbanden kann nur entstehen, wenn Boratome in unterschiedlicher Umgebung gebunden sind. Das ungerade Na:B-Verhältnis, in dieser Verbindung beträgt es 1:1,56, läßt auf das Vorliegen von drei- und vierbindigem Bor nebeneinander schließen.

Die schwache Absorption bei 1740 cm^{-1} läßt vermuten, daß H_2O_2 in die Verbindung eingelagert wurde. Nach dem IR-Spektrum zu urteilen, muß es sich bei "Perborax" um eine sehr komplexe Verbindung handeln.

Tabelle 19: IR-Spektrum des "Perborax"

Schwingungsbande (cm^{-1})	Zuordnung der Schwingungen
721	$\nu_{\text{s}}\text{-B(4)-O}$
780	
860	$\nu\text{-O-O}$
900	
920 - 1000	
1000 - 1060	$\nu_{\text{as}}\text{-B(4)-O}$
1060 - 1100	
1150 - 1200	$\delta\text{-B(4)-O}$ oder $\nu_{\text{as}}\text{-B(3)-O}$
1310	
1740	Kristall- H_2O_2

6. Ramanspektroskopische Untersuchungen

Zur Charakterisierung von Substanzen bietet sich neben der Aufnahme der Infrarotspektren die Aufnahme von Ramanspektren an, da man die Interpretationen beider Spektrenarten gut miteinander kombinieren kann. Ramanspektroskopische Untersuchungen, die alle Peroxoborate umfassen, sind noch nicht veröffentlicht worden. Helmert ¹⁴ hat in seiner Diplomarbeit Li-, Na- und K-Salze untersucht. Daneben liegt noch eine weitere Arbeit von Walrafen et al. ¹¹ vor, die sich mit den Spektren der Abbauprodukte der Peroxoborate beschäftigt. Die Abbauprodukte sind Radikale und werden in der englischen Literatur als EMPB's (effervescent magnetic peroxyborates) bezeichnet.

Bekanntlich treten Ramanspektren auf, wenn durch die angeregte Schwingung die Polarisierbarkeit des Moleküls geändert wird. Bestrahlt man eine Substanzprobe mit monochromatischem Licht, so findet man im senkrecht zur Einfallsrichtung gestreuten Licht neben einem Teil der Primärstrahlung noch eine Reihe von neuen Linien. Diese Linien bezeichnet man als Raman-Linien.

Für das Auftreten von Linien im Ramanspektrum gelten folgende Auswahlregeln: totalsymmetrische Schwingungen, das sind Schwingungen, die zu allen Symmetrieelementen symmetrisch sind, sind im Ramanspektrum erlaubt und besitzen die größte Intensität. Besitzt das Molekül ein Inversionszentrum, so sind alle zu diesem Zentrum symmetrischen Schwingungen im Infrarotspektrum verboten, im Ramanspektrum dagegen erlaubt. Diese Gesetzmäßigkeit wird als Alternativverbot bezeichnet.

6.1. Aufnahmetechnik

Alle aufgenommenen Spektren sind Feststoffspektren, da es für die untersuchten Peroxoborate mit Ausnahme von Wasser kein geeignetes Lösungsmittel gibt. Aufnahmen in wäßriger Lösung sind nicht sehr sinnvoll, da beim Lösungsvorgang bereits eine

Zersetzung der Peroxoboratringer eintritt und eine Abgabe von O_2 beobachtet werden kann.

Die Spektren wurden mit einem Cary 82 - Laser - Raman - Spektrometer registriert. Als Lichtquelle dient ein Argon-Ionen-gas-Laser. Zur Anregung der Ramanstreustrahlung wird das Licht der blauen Spektrallinie bei 488,0 nm verwendet. Die einzige Ausnahme bildet die Aufzeichnung des Thalliumperoxoboratspektrums, die mit der roten Spektrallinie bei 647,1 nm durchgeführt wurde, da sich die Verbindung durch Bestrahlung mit dem energieärmeren Laserstrahl nicht so stark zersetzte.

Das Auflösungsvermögen des Gerätes beträgt $0,25\text{ cm}^{-1}$, die mechanische Wellenzahlgenauigkeit $\pm 0,3\text{ cm}^{-1}$, sowie die Wellenzahlreproduzierbarkeit $0,1\text{ cm}^{-1}$ und besser.

Die Peroxoboratspektren wurden im Bereich von $0 - 4000\text{ cm}^{-1}$, die der Abbauprodukte von $0 - 1600\text{ cm}^{-1}$ registriert.

6.2. Die Spektren der 1:1:1-Salze

6.2.1. Der Bereich von $0 - 1700\text{ cm}^{-1}$

Tabelle 20 zeigt eine Übersicht der erhaltenen Ramanspektren im Bereich von $0 - 1700\text{ cm}^{-1}$.

Es fällt sofort auf, daß das Spektrum des $Li_2 [B_2(O_2)_2(OH)_4]$ besonders bandenreich ist. Man kann daraus auch ohne Kenntnis der Röntgenstrukturanalyse dieses Salzes ableiten, daß das Molekül besonders symmetrisch aufgebaut sein muß. Die anderen 1:1:1-Salze besitzen alle in irgendeiner Form Kristallwasser, so daß der symmetrische Aufbau des Moleküls eingeschränkt wird; wahrscheinlich tritt durch vorhandene Wasserstoffbrückenbindungen eine Verzerrung des zugrundeliegenden Anionenringes ein. Besonders stark muß dieser Effekt beim Ammoniumsalz sein, da es das linienärmste Spektrum liefert.

Die Banden im Bereich von $0 - 300\text{ cm}^{-1}$ kann man den Gitterschwingungen der einzelnen Verbindungen zuordnen.

Am interessantesten sind die Bereiche, in denen in den Infrarotspektren Absorption eintritt. Im Bereich von 522 bis 598

Tabelle 20: Die Ramanspektren der 1:1:1-Salze im Bereich von 0 - 1700 cm⁻¹

Li	Na	K	NH ₄	Schwingung	Li	Na	K	NH ₄	Schwingung
40w	78s	40m	72w		728s	712s	686w	686w	
105w	108m	108w			784m	770w	725s	734w	$\nu_s-B(4)-O$
	116w				830w		762vw	758w	
159w	145w	142w		Gitter-	860w	860w	855w		
173w	175w		183w	schwin-	884s		884vs	877s	$r-O-O$
196w				gungen	895vs	900vs			
251w	255m				923m				
292m		298w			960m	967s	990w		$\nu_{as}-B(4)-O$
307w	310m				1030m	1035w	1033w	1030w	
326s					1091w		1050w		$\delta-B(4)-O$
		340w	345vw		1160w	1163w	1191w	1190w	
387w	360vw				1262w				
408w								1688w	$\delta-N-H$
436w	423w	425w							
479w									
530m	540m	522w	530vw	$\delta_{as}-B(4)-O$					
555w		548w							
598w		575w							
669,5w	650vw	612w		$\gamma-OH$					
		675w							

cm^{-1} findet man im Ramanspektrum ein bis drei Linien, die analog zum IR-Spektrum den asymmetrischen Deformationsschwingungen des vierbindigen Bors ($\delta_{\text{as}}\text{-B}_{(4)}\text{-O}$) zugeordnet werden. Diese Banden treten im Ramanspektrum aber nach höheren Wellenzahlen verschoben auf.

Die totalsymmetrische Valenzschwingung $\nu_{\text{s}}\text{-B}_{(4)}\text{-O}$ läßt sich mit hohen Intensitäten ihrer Banden im Bereich von 712 bis 784 cm^{-1} nachweisen. Bedeutend geringere Intensitäten weisen die Banden der asymmetrischen Valenzschwingung im Bereich von $923 - 1035\text{ cm}^{-1}$ auf.

Die Banden der Deformationsschwingungen $\delta\text{-B}_{(4)}\text{-OH}$ treten zwischen 1151 und 1163 cm^{-1} auf.

Die für Peroxoborate charakteristische Bande, nämlich die der $\nu\text{-O-O}$ -Valenzschwingung, findet man bei $877 - 900\text{ cm}^{-1}$. Da diese Schwingung totalsymmetrisch ist, muß ihre Ramanlinie eine hohe Symmetrie besitzen. Im allgemeinen besitzt sie in den Peroxoboratspektren die höchste Intensität aller Banden. Nach Brandmüller, Moser⁵⁵ findet man die $\text{-O-O-Valenzschwingung}$ im allgemeinen bei 877 cm^{-1} , einem Wert, der nur im Ammoniumsalzspektrum gefunden wird. Die intensiven Banden besitzen in den hier aufgenommenen Spektren jeweils eine Schulter bei $855 - 860\text{ cm}^{-1}$; das Li-Salz zeigt insgesamt vier Banden im Bereich von 830 bis 895 cm^{-1} , wovon aber nur eine auf die $\nu\text{-O-O-Valenzschwingung}$ zurückgeführt werden kann, die anderen sind schon den Schwingungen $\nu_{\text{as}}\text{-B}_{(4)}\text{-O}$ zuzuordnen.

Das Ammonium- und auch das Kaliumperoxoboratspektrum weisen noch eine besondere Linie auf, die in den anderen Spektren nicht zu finden ist; die Bande liegt für das K-Salz bei 1552 cm^{-1} , für das NH_4 -Salz bei 1551 cm^{-1} . Diese Banden kann man nach Literaturangaben (Brandmüller, Moser⁵⁵) dem O_2 zuschreiben (Theorie 1556 cm^{-1}). Hier kann sie auftreten, da die beiden Substanzen sich schon ab 30°C zersetzen und dabei O_2 abgeben. Walrafen et al.¹¹ hat in seiner Untersuchung der Abbauprodukte verschiedener Peroxoborate aufgrund dieser Bande nachgewiesen, daß das abgegebene O_2 in der sich zersetzenden Verbindung noch eine gewisse Zeit eingeschlossen bleibt. Hier

muß ebenfalls das gebildete O_2 noch in den Verbindungen eingeschlossen bleiben.

6.2.2. Der Bereich von 2800 - 3700 cm^{-1}

Im Bereich von 3000 bis 3600 cm^{-1} treten die Linien der $\nu-B_{(4)}-OH$ - und der $\nu-H-O-H$ -Schwingungen auf. Das wasserfreie $Li_2[B_2(O_2)_2(OH)_4]$ liefert in diesem Bereich drei Ramanlinien, die ausschließlich durch die $\nu-B_{(4)}-OH$ -Schwingungen hervorgerufen werden. Dementsprechend kann man die bei diesen Wellenzahlen in den anderen 1:1:1-Salzen auftretenden Linien den $\nu-B_{(4)}-OH$ -Schwingungen zuordnen und die übrigbleibenden Linien im Bereich von 3403 bis 3422 cm^{-1} den $\nu-H-O-H$ -Schwingungen zuordnen.

Das NH_4 -Salz nimmt eine Sonderstellung ein, da seine Ramanlinien nach tieferen Wellenzahlen verschoben sind und man dem Wellenzahlenbereich nach diese den $\nu-N-H$ -Schwingungen der NH_4^+ -Gruppe zuordnen muß (Williams, Fleming⁵²). Die $\nu-B_{(4)}-OH$ -Schwingungen werden von den $N-H$ -Schwingungen überlagert, so daß sie nur schwach zu erkennen sind.

Tabelle 24: Die Ramanspektren der 1:1:1-Salze im Bereich von 2800 - 3700 cm^{-1}

Li	Na	K	NH_4	Schwingung
			2900w	$\nu-N-H$
			3070	
3238s	3200s	3270w	3170w	$\nu-B_{(4)}-OH$
3358w	3350m		3375w	
	3415s	3403		$\nu-H-O-H$
	3422s			
3593vs	3590m			$\nu-B_{(4)}-OH$

6.3. Die Ramanspektren der 1:1:2-Salze

6.3.1. Der Bereich von 0 - 1700 cm^{-1}

Die Spektren des K- und des NH_4 -Salzes weisen im Bereich von 0 bis 400 cm^{-1} viele Gitterschwingungen auf. Im Rb-, Cs- und Tl-Spektrum sind ihre Intensitäten so schwach, daß man ihre genauen Lagen nicht angeben kann. (Tab. 22).

Im Bereich der $\delta_{\text{as}}\text{-B}_{(4)}\text{-O}$ -Schwingungen findet man ein oder zwei Ramanlinien, die bei 515 bis 581 cm^{-1} zu finden sind.

Die Spektren des K- und des NH_4 -Salzes ähneln sich sehr stark, genauso wie die Spektren des Rb- und Cs-Salzes. Der Molekulaufbau dieser Verbindungen muß also sehr ähnlich sein.

Im Bereich von 647 bis 682 cm^{-1} findet man sehr schwache $\gamma\text{-OH}$ -Schwingungen, die von den endständigen B-OH-Gruppen hervorgerufen werden können.

Die Ramanlinien der symmetrischen Valenzschwingungen im Bereich von 709 bis 791 cm^{-1} besitzen wie erwartet sehr hohe Intensitäten. Im Gegensatz zu den Spektren der 1:1:1-Salze zeigen die Linien, die man den asymmetrischen Valenzschwingungen zuordnet, im Bereich von 893 bis 1022 cm^{-1} auch sehr hohe Intensitäten. Diese Tatsache weist auf einen völlig anderen Aufbau der 1:1:2-Salze hin.

Die $\delta\text{-B}_{(4)}\text{-O}$ -Schwingungen findet man in einem sehr breiten Wellenzahlbereich von 1055 bis 1440 cm^{-1} .

Die $\nu\text{-O-O}$ -Valenzschwingung liegt bei 856 bis 873 cm^{-1} ; diese Linie ist im Rb- und Cs-Peroxoboratspektrum nicht die intensivste Linie, da die erhaltenen Verbindungen nicht carbonatfrei sind.

Im K- und NH_4 -Salz läßt sich, wie schon bei den einfachen Peroxoboraten, die dem O_2 zugeschriebene Linie bei 1554 cm^{-1} feststellen.

Im NH_4 -Salz taucht zusätzlich eine Linie bei 1659 cm^{-1} auf, die man einer Deformationsschwingung der NH_4^+ -Gruppe zuordnen kann.

Das Tl-Salz zersetzt sich im Laser-Strahl und zeigt hauptsächlich Banden im Bereich von 800 - 900 cm^{-1} , die man auf

Tabelle 22: Ramanspektren der 1:1:2-Salze im Bereich von 0 - 1600 cm⁻¹

K	NH ₄	Rb	Cs	Schwingung
40w	46w			Gitter- schwingungen
58s	61w			
90s	70w			
135w	157w			
153m				
171w				
222w	221w			
283m	267w			
339w	311w			
353w	348w			
435w	460w			
489w	470w	408w 437w	401w 440w	
515m	511w			
581w	557w	563w	575w	
	647w			
	682w	680w	682w	
709s	694w			
	757s	724s	720s	
	791w	776w	772w	
863s	875vs	861m	856m	
	893s			
921vs	915m			
945s	947s	940s	942s	
1001m	1020m		1022w	
1076w	1128m	1061w	1055w	
1228w			1110w	
1435w	1440vw			
1555vw	1554w			
	1659w			
				$\delta_{\text{as}}-\text{B}(4)^{-0}$
				$\chi-\text{OH}$
				$\nu_{\text{s}}-\text{B}(4)^{-0}$
				$\nu-\text{O}-\text{O}$
				$\nu_{\text{as}}-\text{B}(4)^{-0}$
				$\delta-\text{B}(4)^{-0}$
				O_2
				$\delta-\text{N}-\text{H}$

sauerstoffhaltige Bruchstücke der Moleküle zurückführen muß.

6.3.2. Der Bereich von 2700 - 3700 cm^{-1}

Die Spektren der K- und NH_4 -Salze im Bereich von 2700 bis 3700 cm^{-1} verdeutlichen nochmals die große Ähnlichkeit der Strukturen der beiden Verbindungen. Im Gegensatz zu den Rb- und Cs-Peroxoboratspektren weisen sie drei klar voneinander differenzierte Linien auf. Die Linien im Bereich von 2800 bis 3125 cm^{-1} kann man intramolekularen "Chelat"-Wasserstoffbrücken zuordnen ⁵², wobei sich beim NH_4 -Salz diese Banden sicherlich mit denen der NH_4^+ -Gruppe überlagern und darum die Linie bei 3125 cm^{-1} eine besonders hohe Intensität aufweist. Die anderen auftretenden Linien liegen im Bereich der einfachen Wasserstoffbrücken. Da die Salze wasserfrei dargestellt wurden, könnte man die im Cs- und Rb-Salz auftretenden Linien vielleicht $\nu\text{-B}_{(4)}\text{-O-O-H}$ -Schwingungen zuordnen.

Tabelle 23: Die Ramanspektren der 1:1:2-Salze im Bereich von 2700 - 3700 cm^{-1} (cm^{-1})

K	NH_4	Rb	Cs	Schwingung
2810m	2900w			$\nu\text{-N-H}$ und $\nu\text{-O-H}$
3085m	3125s			
3331s	3360w			$\nu\text{-B}_{(4)}\text{-O-H}$
		3475w	3460w	$\nu\text{-B}_{(4)}\text{-O-O-H}$

6.4. Die Spektren der thermischen Abbauprodukte der Peroxoborate

Die Substanzen, die für die ESR-Untersuchung herangezogen wurden, sind auch ramanspektroskopisch untersucht worden. Das frisch hergestellte Natrium-Bor-Sauerstoffradikal wird mit Na1 bezeichnet (vgl. Kap. 9.3.), ebenso ist mit Li1 das frisch-

hergestellte Lithiumradikal, das durch Trocknung bei 30°C erzeugt wurde. Na₂ und Li₂ sind die Substanzen, die mehrere Monate bei Raumtemperatur stehen gelassen worden sind. Li₄ ist durch Erhitzen auf 160°C, Li₅ durch Erhitzen auf 210°C hergestellt worden.

6.4.1. Die Spektren der Abbauprodukte des Lithiumsalzes

Vergleicht man die Spektren der thermischen Abbauprodukte des Li-Salzes Li₁, Li₂ und Li₄ mit dem Spektrum der Ausgangsverbindung, so kann man keine wesentlichen Unterschiede feststellen. Lediglich die Intensitäten der Ramanlinien der γ -OH-Schwingung bei 668 cm⁻¹ und der ν_{as} -B₍₄₎-O-Schwingungen im Bereich von 920 bis 1027 cm⁻¹ haben stark zugenommen. Das spricht dafür, daß erstens die Wasserstoffbrückenbindungen stark geschwächt worden sind und zweitens bereits teilweise eine Ringspaltung eingetreten sein kann, die auch für das Auftreten der von dieser Verbindung erhaltenen ESR-Signale (Kap.9.3.) verantwortlich sein muß. Diese Ringspaltung kann nur einen Teil der Moleküle betreffen, da alle Linien im Bereich der ν -O-O-Valenzschwingung, die im Spektrum der Ausgangsverbindung zu finden sind, noch vorhanden sind. Es hat sich nur die Intensität der Linie bei 882 cm⁻¹ verringert. Erst im Spektrum des Li₅ (Tabelle 24) zeigt sich eine leichte Verschiebung einiger Ramanlinien um 3 bis 10 cm⁻¹ zu höheren Wellenzahlen. Davon betroffen sind die Linien, die den δ -B₍₄₎-O- und ν -B₍₄₎-O-Schwingungen zugeordnet worden sind.

6.4.2. Die Spektren der Abbauprodukte des Natriumsalzes

Die Spektren der Abbauprodukte des Natriumperoxoborates unterscheiden sich ganz erheblich von dem der Ausgangsverbindung. Sie besitzen einige Ramanlinien mehr, die man zum Teil den Schwingungen des dreibindigen Bors zuordnen muß, da bei der Fragmentierung des Anionenringes Bruchstücke mit dreibindigem Bor gebildet werden können (siehe Kapitel 11.1.). So findet

Tabelle 24: Die Ramanspektren der Abbauprodukte der Li-, Na- und K-Salze im Bereich von 0 - 1600 cm⁻¹

Li 1,2,4	Li 5	Na 1	Na 2	K 25	Schwingung
102w		90w	96w	58m	
157w	157w	109w	108w	89m	
170w		125w	123w		
		138w	141w		
193w	195w		166w	133w	
			191w	154w	
249w			207w	169w	
291s	250w	251w	257w	220w	
305w	292w		269w	282w	
324s	306w	319w	302w		
360w	326s		320w		
387w		366w	345w	338w	
408w				353w	
435w				411w	
480w	434w	425w	436w	433w	
	480w	493m		485w	
529m			501m	512w	δ -B(3)-O
554m	530w				
595w	557w	550w	550w	560w	δ as-B(4)-O
	594w	570w	570w	578w	
668m	667w			648vw	γ -OH
				709m	
727s	728w	707s	707s	720m	ν -B(4)-O
781m	782w	740w			
822w					
830w					
856w					
882m					
893vs	884s	860w		862s	ν -O-O
	895vs	888vs	890s		

Tabelle 24 (Fortsetzung)

Li 1,2,4	Li5	Na 1	Na 2	K 25	Schwingung
920s	920w		910vs*	920vs	* $\nu_s-B(3)-0$ $\nu_{as}-B(4)-0$ $\delta-B(4)-0$ und $\nu_{as}-B(3)-0$
959s	960w	959m	964m	944vs	
1027s	1022w	983w		999w	
1089w	1091w	1079m	1064w	1071w	
1160w	1160w	1150vw	1180vw	1120w	
1265w	1269w	1280vw	1250vw		O ₂
1555vw	1552w	1553s	1553w	1431 1553vw	

man im Bereich von 501 bis 570 cm^{-1} für Na1 zwei Linien und für Na2, das ja dem stärker zersetzten Na-Salz entspricht, drei Ramanlinien. Die Linie bei 550 cm^{-1} kann man der $\delta_{\text{as-B}(4)}\text{-O}$ -Schwingung zuordnen. Sie liegt im Spektrum des unzersetzten Na-Salzes bei 540 cm^{-1} . Die beiden anderen Linien bei 501 und 570 cm^{-1} könnte man eher den δ - oder ρ - $\text{B}(3)\text{-O}$ -Schwingungen zuordnen (Seidler⁵⁰).

Die beiden Signale der symmetrischen Valenzschwingungen sind zu tieferen Wellenzahlen verschoben (707 und 740 cm^{-1}).

Die $\nu\text{-O-O}$ -Schwingung bei 860 cm^{-1} ist für Na1 nur noch schwach zu erkennen, für Na2 ist sie überhaupt nicht mehr nachweisbar. Dafür findet man eine Linie mit hoher Intensität bei 888 bzw. 890 cm^{-1} , die vom Originalspektrum von 900 cm^{-1} zu tieferen Wellenzahlen verschoben ist.

Im Bereich von 910 bis 983 cm^{-1} findet man für Na1 zwei Banden bei 959 und 983 cm^{-1} , für Na2 zwei Banden bei 910 und 964 cm^{-1} . Für Na1 könnten die Linien den $\nu_{\text{as-B}(4)}\text{-O}$ -Schwingungen zugeordnet werden, wenn man von der generellen Verschiebung der Ramanlinien der Ausgangsverbindung nach tieferen Wellenzahlen ausgeht. Es wäre sinnvoll, die sehr intensive Bande für Na2 bei 910 cm^{-1} der symmetrischen Valenzschwingung des dreibindigen Bors $\nu_{\text{s-B}(3)}\text{-O}$ zuzuordnen.

Der Bereich von 1064 - 1280 cm^{-1} weist drei Ramanlinien auf, die man entweder den $\delta\text{-B}(4)\text{-O}$ - oder den $\nu_{\text{as-B}(3)}\text{-O}$ -Schwingungen zuordnen kann. Da offensichtlich ein Gemisch von drei- und vierbindigem Bor vorliegt, müssen beide Schwingungen auftreten; eine genaue Zuordnung der Banden kann aber nicht getroffen werden.

6.4.3. Das Spektrum des Abbauproduktes des 1:1:2-Kaliumsalzes

Das Abbauprodukt des 1:1:2-Kaliumsalzes wurde durch mehrtägiges Erhitzen auf 30°C hergestellt.

Im Ramanspektrum verschoben sich einige Linien um 3 bis 5 cm^{-1} nach tieferen Wellenzahlen, wenn man das Spektrum der Ausgangsverbindung zum Vergleich heranzieht. Zusätzlich läßt sich bei

648 cm^{-1} eine γ -OH-Schwingung nachweisen, die für die Aufspaltung der vorliegenden Ringe im polymeren Produkt spricht. Ebenso tritt bei 560 bzw. 720 cm^{-1} jeweils eine neue Linie auf. Diese kann man darauf zurückführen, daß durch die Fragmentierung der zugrundeliegenden Verbindung unterschiedliche $\nu_{\text{as-B}(4)}\text{-O-}$ bzw. $\nu_{\text{as-B}(4)}\text{-O-}$ -Schwingungen möglich sind.

6.5. Ramanspektrum des "Perborax"

Das Spektrum des "Perborax" wurde im Bereich von $0 - 1800\text{ cm}^{-1}$ aufgezeichnet (Tab. 25).

Wenn es sich um Perborax handeln würde, also $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}_2$, müßte der Verbindung die Struktur des Natriumtetraborates zugrundeliegen. Das Tetraboratanion enthält zwei dreibindige und zwei vierbindige Boratome (Levy, Lisensky ⁵⁶), d.h. im Ramanspektrum müßten sowohl die Schwingungen des dreibindigen als auch die des vierbindigen Bors auftreten.

Die beiden Linien bei 537 und 573 cm^{-1} könnten der Deformationsschwingung der -B-O- Gruppierung des dreibindigen genauso gut wie des vierbindigen Bors zugeordnet werden.

Die Banden bei 710 und 765 cm^{-1} liegen im Bereich der symmetrischen Valenzschwingung $\nu_{\text{s-B}(4)}\text{-O-}$.

Der Bereich der $\nu\text{-O-O-}$ Valenzschwingung von 855 bis 900 cm^{-1} deckt sich mit dem in den Peroxoboraten gefundenen Bereich. Zwischen 966 und 1038 cm^{-1} findet man die Schwingungen des vierbindigen Bors $\nu_{\text{as-B}(4)}\text{-O-}$. Im Bereich von 1163 bis 1380 cm^{-1} überlagern sich die Schwingungen des drei- und des vierbindigen Bors.

Im Spektrum taucht eine sehr schwache Wasserbande bei 1640 cm^{-1} auf, die beweist, daß die Verbindung nicht hundertprozentig wasserfrei entstanden ist. Bei 1710 cm^{-1} findet man eine weitere sehr schwache Bande, die entweder als Deformationsschwingung von H_2O_2 oder einer -B-O-O-H- Gruppe gedeutet werden kann. Auch dieses Spektrum beweist die komplexe Natur des "Perborax".

Tabelle 25: Das Ramanspektrum des "Perborax"
von 0 - 1800 cm^{-1}

38w	
78s	
107w	
135w	Gitterschwingungen
176w	
255w	
311w	
426w	
495w	
537w	$\delta_{\text{as}}-\text{B}(4)-0$ oder $\delta-\text{B}(3)-0$
573w	
710m	$\nu_{\text{s}}-\text{B}(4)-0$
765w	
855w	$\nu-0-0$
870w	
900vs	
966m	$\nu_{\text{as}}-\text{B}(4)-0$
1038w	
1163w	
1240w	$\nu_{\text{as}}-\text{B}(3)-0$ oder $\delta-\text{B}(4)-0$
1380vw	
1640vw	H_2O
1710w	H_2O_2

7. Thermischer Abbau

7.1. Grundlagen

7.1.1. Differential-Thermoanalyse (DTA)

Physikalische und chemische Umwandlungsvorgänge kann man durch die Messung von Stoffeigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur verfolgen. Dazu kann man z.B. die relativen Änderungen der Energie, der Masse, der Leitfähigkeit und der magnetischen Eigenschaften verwenden. Will man eine quantitative Aussage über den Umwandlungsvorgang einer unbekannten Substanz erhalten, so muß man Messungen unter den gleichen Bedingungen mit einem bekannten Stoff durchführen und Vergleiche anstellen.

Mißt man die Energieänderung unter Vorgabe einer bestimmten Temperatur-Zeit-Funktion, so kann man aus diesen Messungen qualitative und quantitative Aussagen über Phasenumwandlungen ableiten.

Die untersuchten festen Salze wurden mit einer Aufheizgeschwindigkeit von $2^{\circ}/\text{min}$ bis $6^{\circ}/\text{min}$ erhitzt und der eintretende thermische Abbau in Abhängigkeit von der Zeit registriert. Die erhaltenen DTA-Kurven besitzen scharfe Peaks, die man dem Phasenübergang fest-flüssig zuordnen muß. Damit hat man den Schmelzpunkt der entsprechenden Verbindung bestimmt. Je nach Lage der Peaks handelt es sich um exotherme oder endotherme Phasenübergänge.

7.1.2. Thermogravimetrie/Differentialthermogravimetrie (TG/DTG)

Die thermogravimetrische Analyse beinhaltet die Messung der Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Aufzeichnung dieser beiden Größen liefert die TG-Kurve; eine automatische Differentiation der Meßergebnisse liefert die sogenannte DTG-Kurve. Die Aufzeichnung der differenzierten Kurve ist sinnvoll, da die Geschwindigkeit der Masseänderung der Umsatzgeschwindigkeit proportional ist und

man auf diese Weise die thermochemische Reaktionsgleichung des Abbaus einer Substanz bestimmen kann.

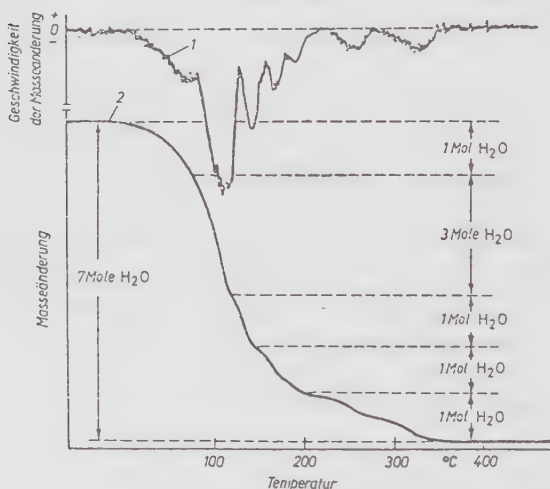
Meistens benutzt man die Thermogravimetrie, um den stufenweisen Abbau des Kristallwassers einer Substanz zu verfolgen. Für die Interpretation und die Bestimmung von stöchiometrischen Koeffizienten ist eine eindeutige Trennung der Reaktionsstufen eine wichtige Voraussetzung.

Ein besonders anschauliches Beispiel bildet die thermische Zersetzung von $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ⁵⁷.

Abb.7: Thermogravimetrische Analyse der thermischen Zersetzung von $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

1 DTG-Kurve

2 TG-Kurve



Die aufgezeichnete TG-Kurve zeigt vier Reaktionsstufen, die einmal der Abgabe von vier Molen H_2O und dreimal von jeweils einem Mol H_2O entsprechen. Die differenzierte Kurve (DTG) zeigt dagegen sieben Peaks, die jeweils die Temperaturen angeben, bei denen die Kristallwasserabgabe beendet ist. Die größte Reaktionsgeschwindigkeit findet man zu Reaktionsende

bei 300 - 400°C.

Die Interpretation der Thermoanalysen der selbsthergestellten Substanzen ist nicht so eindeutig wie die des gewählten Beispiels $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Die untersuchten Peroxoborate besitzen teilweise Kristallwasser, das abgespalten werden kann. Alle Verbindungen besitzen aktiven Sauerstoff, der schon bei relativ geringen Temperaturen abgegeben werden kann, was natürlich von der durch das Kation bedingten Struktur der Verbindung abhängig ist. So kommt es, daß meistens Sauerstoff und Kristallwasser nebeneinander abgespalten werden und man nur durch Beachtung der exothermen und endothermen Effekte, die der DTA-Kurve entnommen werden können, eine Zuordnung zur möglichen Abspaltung treffen kann.

7.2. Die thermische Zersetzung der untersuchten Verbindungen

7.2.1. $\text{Li}_2 [\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]$

Der thermische Abbau des Lithiumsalzes wurde mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 6°C/min registriert. Die TG-Kurve läßt einen zweistufigen Abbau erkennen. Die erste Abbaustufe von 200° - 260°C entspricht einem Substanzverlust von 22,8%; die zweite im Bereich von 260° - 350°C einem Substanzverlust von 7,96%. Die synchron aufgezeichnete DTA-Kurve zeigt, daß die erste Umsetzung aus einem exothermen und einem endothermen Reaktionsschritt besteht. Sicherlich wird zuerst bei 210°C exotherm O_2 abgespalten und erst dann bei 235°C der Anionenring fragmentiert.

7.2.2. $\text{Na}_2 [\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Die Zersetzung des $\text{Na}_2 [\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurde mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 4°C/min verfolgt. Der thermische Abbau dieser Verbindung läuft, wie auch schon in der Arbeit von Koberstein¹² beschrieben, in drei Stufen ab. Die erste Stufe im Bereich von 50° - 135°C entspricht einem Substanz-

verlust von 35,5%. Da die Abgabe der sechs Kristallwasser einen Masseverlust von 35,06% verursachen würden, muß schon ein geringer Teil des aktiven Sauerstoffs mit dem Wasser abgespalten werden. In den in diesem Temperaturbereich aufgenommenen Massenspektren läßt sich auch bereits abgegebener Sauerstoff nachweisen (vergleiche Kapitel 8.2.).

Die DTA-Kurve zeigt zwei endotherme Peaks bei 78°C und bei 110°C, wobei man den ersten Peak als Schmelzpunkt des $\text{Na}_2 [\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ deuten müßte, den zweiten dann entsprechend als Schmelzpunkt der kristallwasserfreien Verbindung.

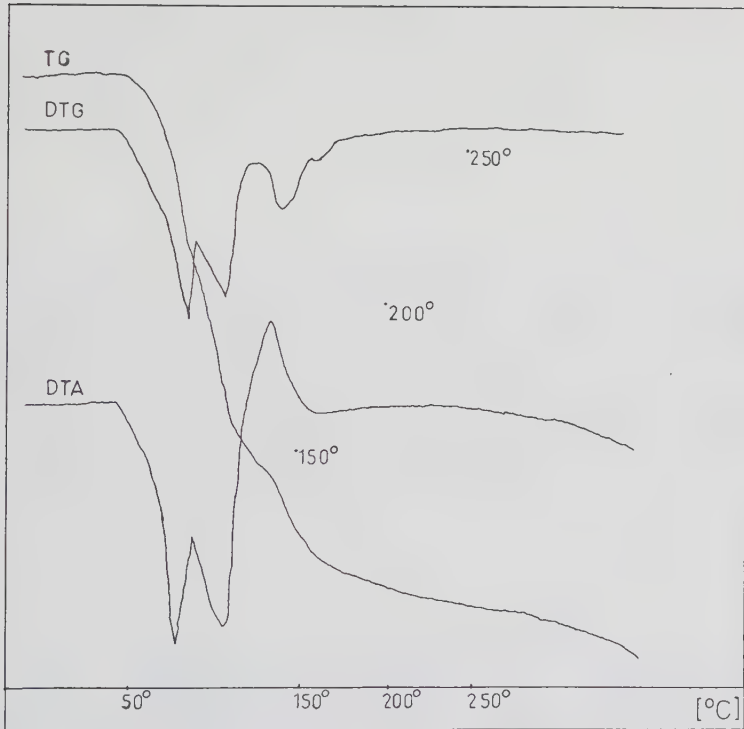
Die zweite Abbaustufe von 135° - 150°C entspricht einem exothermen Reaktionsschritt. Es tritt ein Masseverlust von 7,23% auf. In diesem Reaktionsschritt wird der größte Teil des aktiven Sauerstoffs abgegeben. Die Abgabe des gesamten aktiven Sauerstoffs würde einen Masseverlust von 10,38% bewirken. In der letzten, der dritten Abbaustufe im Bereich von 150° - 350°C, werden nochmals 7,3% der Probe abgegeben, im Vergleich zur zweiten Stufe aber mit wesentlich geringerer Reaktionsgeschwindigkeit.

7.2.3. $\text{Na}_2 [\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OOH})_2(\text{OH})_2] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

Die Thermoanalyse des höheren Natriumperoxoborates zeigt nur zwei Abbaustufen: die erste im Bereich von 50° - 100°C und die zweite im Bereich von 100° - 350°C. Der erste Reaktionsschritt ist endotherm und entspricht mit einem Masseverlust von 21,1% etwa der Abgabe von vier Kristallwassern (Theorie 22,36%) oder der Abgabe von drei Kristallwassern (Theorie 16,77%) und etwas Sauerstoff. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei ca. 70°C.

Der zweite Reaktionsschritt ist stark exotherm und läuft mit wesentlich höherer Reaktionsgeschwindigkeit ab als der erste Abbauschritt. Im Bereich von 100° - 350°C werden 48,2% der Substanz abgebaut. Damit könnte der gesamte in der Verbindung gebundene aktive Sauerstoff abgegeben werden.

Abbildung 8: Der thermische Abbau von $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$



7.2.4. $K_2 [B_2(O_2)_2(OH)_4]$

Der thermische Abbau des $K_2 [B_2(O_2)_2(OH)_4]$ verläuft in zwei exothermen Reaktionsschritten. Im Bereich von $50^\circ - 200^\circ C$ werden 14% der Substanz abgebaut, das würde der Abgabe von einem Sauerstoff pro Formeleinheit (Theorie 13,3%) entsprechen. Im zweiten Reaktionsschritt von $200^\circ - 350^\circ C$ werden weitere 23,4% der Substanz abgebaut. Damit wäre der gesamte aktive Sauerstoff abgegeben, und es müßte zusätzlich noch eine Wasserabspaltung aus den OH-Gruppen der Verbindung eintreten.

7.2.5. $K_2 [B_2(O_2)_2(OOH)_2(OH)_2]$

Der thermische Abbau des höheren Kaliumperoxoborates beginnt ebenfalls ab ca. $50^\circ C$. Bei $50^\circ C$ zeigt die DTA-Kurve bereits einen schwach exothermen Effekt, d.h. von Anfang an Sauerstoffabspaltung eintritt. Im Bereich der ersten Abbaustufe von $50^\circ - 190^\circ C$ tritt bei $165^\circ C$ ein weiterer exothermer Peak auf. Insgesamt beträgt der Masseverlust der ersten Abbaustufe 8,69%, was dem Abbau eines Sauerstoffs pro Formeleinheit (theoretisch von 8,82%) entspricht.

Die zweite Abbaustufe von $190^\circ - 220^\circ C$ ist stark exotherm und beschreibt den Substanzverlust von 13,66%.

Die dritte Abbaustufe von $220^\circ - 250^\circ C$ ist ebenfalls exotherm und beinhaltet den Verlust von 5,90% der Substanz.

Die Sauerstoffabspaltung aus dieser Verbindung muß nach einem komplizierteren Mechanismus als beim $K_2 [B_2(O_2)_2(OH)_4]$ ablaufen, da hier drei Abbaustufen aufgezeichnet werden konnten. Diese Tatsache erscheint auch logisch, da im höheren Peroxoborat noch zusätzlich COH-Gruppen gebunden sind, die sicherlich anders reagieren als BOOB-Gruppierungen.

7.2.6. $(NH_4)_2 [B_2(O_2)_2(OH)_4]$

Die thermische Zersetzung des $(NH_4)_2 [B_2(O_2)_2(OH)_4]$ beginnt bei ca. $40^\circ C$. Innerhalb der ersten Abbaustufe von $40^\circ - 140^\circ C$

zeigt die DTA-Kurve zwei endotherme Effekte bei 118°C und bei 140°C . Der Masseverlust beträgt 11,59%, den man wahrscheinlich einer Abspaltung von NH_3 und O_2 zuschreiben muß (Theorie: 1NH_3 pro Formeleinheit 8,58%, 1O_2 pro Formeleinheit 16,16%). Bei weiterem Erhitzen auf 150°C tritt eine scharfe exotherme Reaktion ein, die höchstwahrscheinlich auf der vollständigen Zersetzung der Verbindung beruht. Diese Reaktion ist nicht mehr quantitativ auswertbar, da die Substanz sich explosionsartig umsetzt.

7.2.7. $\text{NH}_4\text{BO}_4 \cdot 0,67 \text{H}_2\text{O} \cdot 0,33 \text{NH}_3$

Der thermische Abbau des sauerstoffreicheren Ammoniumsalzes ähnelt sehr stark der Zersetzung des entsprechenden Kaliumperoxoborates. Der Abbau erfolgt in zwei exothermen Reaktionsschritten. Die erste Abbaustufe von $40^{\circ} - 120^{\circ}\text{C}$ entspricht einem Substanzverlust von 5%, der als Abgabe des angelagerten NH_3 (Theorie für $0,33 \text{NH}_3$ 5,07%) gedeutet werden kann. Bei 160°C tritt auch bei diesem Ammoniumsalz eine scharfe explosionsartig verlaufende exotherme Reaktion ein, die sicherlich auf der Zersetzung der gesamten Verbindung beruht, wobei H_2O , NH_3 und O_2 gebildet werden.

7.2.8. Rubidiumperoxoborat

Der thermische Abbau des Rubidiumperoxoborates verläuft in zwei Stufen. Die erste Stufe liegt im Bereich von $45^{\circ} - 150^{\circ}\text{C}$ und entspricht einem Masseverlust von 4,8%; da es sich um einen endothermen Effekt handelt, kann eigentlich keine Sauerstoffabgabe erfolgen. Die zweite Abbaustufe von $150^{\circ} - 260^{\circ}\text{C}$ entspricht einem Substanzverlust von 14,09%. Bei diesem müßte, da es sich um einen exothermen Prozeß handelt, O_2 abgegeben werden. Das Auftreten zweier exothermer Peaks weist darauf hin, daß die Sauerstoffabgabe nach einem komplizierten Mechanismus ablaufen muß.

7.2.9. Cäsiumperoxoborat

Der thermische Abbau des Cäsiumsalzes ähnelt sehr stark dem des vorher beschriebenen Rubidiumsalzes. Hier liegt ebenfalls ein zweistufiger Abbau vor: 1. Abbaustufe $40^{\circ} - 200^{\circ}\text{C}$, 2. Abbaustufe $200^{\circ} - 260^{\circ}\text{C}$. Die erste Abbaustufe ist schwach endotherm und entspricht einem Masseverlust von 4,19%. Der mit höherer Reaktionsgeschwindigkeit ablaufende zweite Abbauschritt ist stark exotherm und entspricht einem Substanzverlust von 9,23%. Im Gegensatz zur DTA-Kurve des Rubidiumsalzes tritt nur ein exothermer Peak bei 230°C auf.

7.2.10. Thalliumperoxoborat

Das Thalliumsalz wird im Bereich von $40^{\circ} - 300^{\circ}\text{C}$ thermisch abgebaut. Insgesamt beträgt der Masseverlust 4,6%. Die DTA-Kurve zeigt zwei exotherme Peaks: einen kleineren bei 50°C und einen größeren bei 142°C . Die hier erfolgende Sauerstoffabgabe muß nach einem komplizierten Mechanismus erfolgen, da die TG-Kurve leicht geknickt ist.

7.2.11. "Perborax"

Der Abbau der Verbindung verläuft in zwei Stufen. Der erste Reaktionsschritt läuft im Bereich von $25 - 125^{\circ}\text{C}$ ab. Es werden 35,25% der Substanz abgebaut. Im Bereich von $125 - 350^{\circ}\text{C}$ erfolgt dann ein Masseverlust von 13,11%.

Bemerkenswerterweise verläuft der gesamte Abbau endotherm, so daß keine Abspaltung von O_2 vorliegen kann.

7.3. Ergebnisse der Thermogravimetrie

Die Ergebnisse der Thermoanalysen der Peroxoborate sind zur besseren Übersicht in Tabelle 26 aufgeführt.

Das thermisch stabilste Salz ist zweifellos das Lithiumsalz, dessen thermische Zersetzung erst bei 200°C beginnt. Alle anderen Salze fangen bereits bei ca. 40° - 50°C an, sich zu zersetzen. Eine eindeutige Tendenz, daß mit steigender Kationengröße die thermische Zersetzung leichter vonstatten geht, läßt sich nicht feststellen.

Die kristallwasserhaltigen Substanzen geben zuerst endotherm ihr Kristallwasser ab, erst dann erfolgt die exotherme Abspaltung des Hauptteils des gebundenen aktiven Sauerstoffs. In allen Fällen wird von Anfang an ein Teil des aktiven Sauerstoffs abgespalten, was in den bei den entsprechenden Temperaturen aufgenommenen Massenspektren nachgewiesen werden kann (siehe Kapitel 8).

Die Ergebnisse der Thermoanalysen reichen allein nicht aus, um genaue Aussagen über die einzelnen Reaktionsschritte des Abbaus der Verbindungen zu treffen.

Tabelle 26: Ergebnisse der Thermanalyse der Peroxoborate

kation	Li	Na	Na	K	K	NH ₄	NH ₄	rb	Cs	Tl
Kation: B:O ₄	1:1:1	1:1:1	1:1:2	1:1:1	1:1:2	1:1:1	1:1:2	1:1:2	1:1:2	1:1:2
PG	200-260°	50-155°	50-100°	50-200°	50-190°	40-140°	40-120°	45-200°	40-200°	40-150°
2. Stufe	260 - 350°	135 - 150°	100 - 350°	200 - 350°	190 - 220°	140 - 150°	120 - 160°	150 - 260°	200 - 260°	150 - 300°
3. Stufe		150-350°			220-250°					
DTA	210°◆ 235°○ 270°○	78°○ 110°○ 135°◆	70°○ 165°◆	180°◆ 230°◆	50°◆ 165°◆ 200°◆ 250°◆	115°○ 140°○ 150°◆	160°◆	115°○ 200°◆ 250°◆	110°○ 230°◆	45°◆ 145°◆ 225°○

◆ exotherm

○ endotherm

8. Massenspektren

8.1. Allgemeines

Der Grundgedanke dieses Verfahrens besteht darin, daß man anhand der Untersuchung des ionisierten Dampfes einer Verbindung das Molekulargewicht durch Messung des Massen/Ladungsverhältnisses (m/e -Wertes) bestimmen kann. Die gebildeten Molekülionen zerfallen in geladene Bruchstücke, deren Strukturen vom gemessenen m/e -Wert abgeleitet werden können und mit der Struktur des Gesamtmoleküls in Verbindung gebracht werden können. Die Auftrennung der Ionen im Massenspektrometer erfolgt durch Ablenkung der Ionen in einem starken Magnetfeld. Ein Spektrum besteht aus der Aufzeichnung der m/e -Werte gegen die relative Ionenhäufigkeit, wobei man den stärksten Peak im Spektrum als base peak bezeichnet und seine relative Ionenhäufigkeit gleich 100 setzt.

8.2. Die Massenspektren der untersuchten Salze

Die Pyrolysen der untersuchten Peroxoborate wurden unter Hochauflösungsbedingungen durchgeführt (Gerät: MAT 711, Fa. Varian, Elektronenenergie 80 eV, Emission 0,8 mA, Auflösung 15000 (10% rel. Taldef.)). Die Anregungsenergie reicht nicht zu einer Ionisierung der verdampften Substanzen aus; da aber eine thermische Zersetzung der Verbindungen erfolgt, kann man einige Zersetzungsprodukte nachweisen und auch die thermische Abhängigkeit der Zersetzung verfolgen.

Am Beispiel des Lithiumsalzes sollen die erhaltenen Massenspektren diskutiert werden. $\text{Li}_2 [\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]$ wurde bei zwei verschiedenen Temperaturen verdampft und massenspektroskopisch untersucht. Das bei 150°C aufgezeichnete Spektrum entspricht gerade dem Beginn des thermischen Abbaus. Der base peak liegt bei $m/e = 18$, d.h. es wird H_2O abgespalten. O_2 wird nur in geringen Konzentrationen abgegeben, die relative Intensität des O_2 -Peaks beträgt neun, ist also elfmal kleiner als die des H_2O -Peaks. Erhöht man die Temperatur auf 300°C , so ändert sich dieses Verhältnis. Der base peak wird jetzt von O_2 verursacht

und ist etwa fünfmal so groß wie der H_2O -Peak.

In beiden Massenspektren erscheinen mehrdeutige Peaks mit $m/e = 28, 43$ und 44 . Man wird immer Peaks von N_2 , CO oder CH_2N mit $m/e = 28$ im Massenspektrum finden, da im Gerät immer Kohlenwasserstoffe und N_2 vorhanden sind. Normalerweise beträgt das Verhältnis der Peaks mit $m/e = 28 : m/e = 32 = 3 : 1$. Im Massenspektrum bei 150°C ist dieses Verhältnis verändert (etwa $4,5 : 1$), was darauf schließen läßt, daß entweder Bor-Sauerstoff-Fragmente gebildet werden, wie z.B. BOH^+ , oder das Peroxoborat in Radikale zerfallen ist und die im Gerät vorhandenen Kohlenwasserstoffe zu CO^+ oxidiert hat. Da bei 150°C die Konzentrationen der Stoffe mit den Peaks bei $m/e = 28$ und 43 wesentlich größer sind als bei 300°C , da im Bereich von $210^\circ - 260^\circ\text{C}$ die thermische Zersetzung des Lithiumsalzes erfolgt und die kleineren Bruchstücke des Anionenringes auftreten können, kann man annehmen, daß zuerst Radikale gebildet werden, die die vorhandenen Kohlenwasserstoffe zu CO^+ , CH_3CO^+ und CO_2 oxidieren.

Tabelle 27 zeigt die wichtigsten Peaks der erhaltenen Massenspektren. Die Interpretation der Li-Salz-Spektren läßt sich auf alle anderen Spektren übertragen, so daß man allgemein sagen kann, daß zuerst hauptsächlich H_2O neben wenig O_2 abgespalten wird. Außerdem treten im Verlauf der thermischen Zersetzung Radikale auf, die in der Lage sind, die vorhandenen Kohlenwasserstoffe zu oxidieren.

Tabelle 27: Massenspektren einiger Peroxoborate

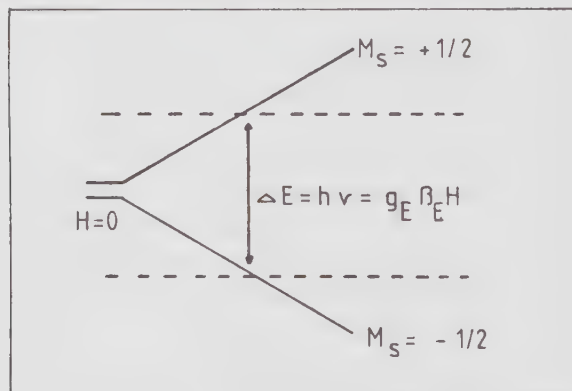
Verbindung Temperatur	m/e (relative Intensität)					
Li 150°C	17	18	28	32	43	44
	85	100	43	9	39	25
Li 300°C	--	17	10	100	--	41
Na 1:1:1 80°C	80	100	20	30	--	1
K 1:1:1 40 - 350°C	48	100	79	71	2	8
NH ₄ 1:1:2 40 - 350°C	82	100	82	69	8	9
Rb 200°C	3	3	2	100	2	3
Cs 40 - 350°C	46	100	51	10	-	40
Tl 190°C	28	100	80	20	12	36

9. ESR-Spektren

9.1. Allgemeines

Freie Radikale können durch Elektronenspinresonanz (ESR), die man auch als Elektronenparamagnetische Resonanz (EPR) bezeichnet, nachgewiesen werden. Man nutzt die Eigenschaft des Elektrons, einen Eigenimpuls und damit auch ein magnetisches Moment zu besitzen. Mit Hilfe eines externen Magnetfeldes kann man eine Aufspaltung der beiden möglichen Zustände des Elektrons hervorrufen, die man als Elektronen-Zeeman-Aufspaltung bezeichnet ⁵⁸ (Abb.9).

Abb.9: Elektronen-Zeeman-Aufspaltung



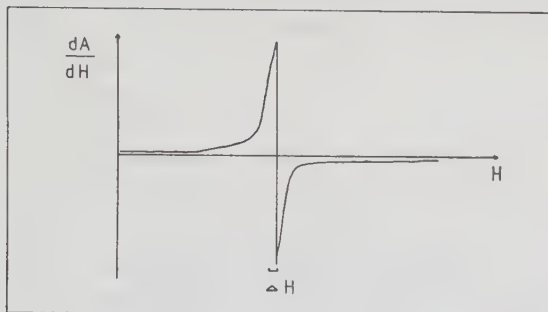
Die Aufspaltung der entarteten Spinzustände im äußeren Magnetfeld ist zur Stärke H des Feldes proportional: $E = h\nu = g_E \beta_E H$. β_E ist das Bohrsche Magneton ($\beta_E = 9,2733 \times 10^{-21}$ erg/Gauss); g_E ist eine dimensionslose Zahl, die für ein freies Elektron den Wert $g_E = 2,0023$ beträgt. Für Elektronen in Atomen und Molekülen kann g_E andere Werte annehmen und ist für diese ein charakteristischer Wert.

Die Aufnahme von ESR-Spektren erfolgt so, daß bei konstant gehaltener Frequenz ν die Feldstärke H auf den für die Resonanzbedingung erforderlichen Wert gebracht wird.

Die Spektren werden so aufgezeichnet, daß man die Ableitung der Absorptionsintensität nach der Feldstärke H als Funktion von

H darstellt (Abb.10). Man bezeichnet den Abszissenabstand der beiden Extrema als Linienbreite ΔH des Signals.

Abb.10: Ableitung der Absorptionsintensität A nach der Feldstärke H als Funktion von H



Die Intensität des Signals ist proportional zur Höhe S des Signals multipliziert mit der Linienbreite zum Quadrat:
 $I \sim S (\Delta H)^2$.

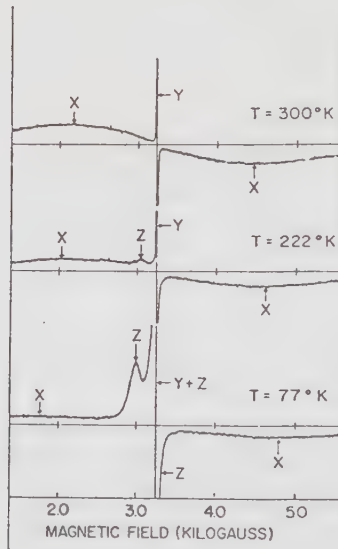
9.2. Die bekannten ESR-Spektren

Koberstein ¹² hat das Spektrum des Natriumperoxoboratradsikals aufgenommen und interpretiert. Für die beiden erhaltenen Signale hat er ein Intensitätsverhältnis von $10^4 : 1$ angegeben. Das starke Signal hat er den Radikalen vom Typ B-O $\cdot$ zugeordnet, da das Kernmoment des ¹¹B verbreiternd auf das ESR-Signal wirkt. Im Gegensatz dazu besitzt das schwache Signal eine kleine Linienbreite, da der Spin des ungepaarten Elektrons der B-O-O $\cdot$ -Gruppierung weiter vom Bor entfernt ist und damit einen geringeren Einfluß als der Spin des ungepaarten Elektrons der B-O $\cdot$ -Gruppe auf das Signal hat. Theoretisch müßte man noch ein drittes Signal erwarten, das einem B $\cdot$ -Radikal entspricht. Koberstein hat das Fehlen dieses Signals mit einer noch stärkeren Linienverbreiterung erklärt, die durch den direkten Einfluß des Kernmomentes des ¹¹B auf das ungepaarte Elektron hervorgerufen wird.

Edwards ¹³ hat in seiner Arbeit die Temperaturabhängigkeit

der ESR-Signale des Natriumperoxoboratradsikals untersucht. Er unterscheidet drei Resonanztypen, die er mit X,Y und Z bezeichnet (Abb.11).

Abb.11: Die von Edwards ¹³ aufgezeichneten ESR-Signale für das Natriumperoxoboratradsikal



Bei X-Band Frequenzen besitzt das breiteste Signal eine Linienbreite von 3000 G, das schmalste eine Breite von 30 G und das dritte Signal überdeckt ein Feld von 300 G.

Für alle Signale beträgt g ungefähr 2 und entspricht damit fast dem Wert für ein freies Elektron, der $g = 2,0023$ beträgt ⁵⁸.

Das breiteste Signal bezeichnet Edwards mit X. In den drei angegebenen Spektren bei 77, 222 und 300 K ist dieses Signal markiert. Auffällig ist, daß das Signal mit sinkender Temperatur kleiner wird. Edwards ist der Meinung, daß die Linienbreite des

Signals bei Raumtemperatur zu groß ist, um allein von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen hervorgerufen zu werden und begründet ihr Auftreten mit einer Austauschreaktion.

Diesem Signal wird Sauerstoff in gebundener Form zugeordnet, da die Spinkonzentrationen dem Betrag des abgegebenen gasförmigen Sauerstoffs proportional sind, die Konzentrationen der Verunreinigungen etwa 100mal kleiner als die Spinkonzentrationen sind und auch keine Hyperfeinwechselwirkungen mit dem Boratom beobachtet worden sind. In welcher Form Sauerstoff gebunden ist, wird nicht genau beschrieben. Edwards gibt an, daß es sich nicht um O_2^- handeln kann, da die Superoxide andere ESR-Spektren besitzen und vermutet, daß das X-Signal durch ein komplexeres Teilchen hervorgerufen wird.

Das mit Y bezeichnete schwache Signal wird den angeblich zwischenzeitlich auftretenden O_2^- -Ionen zugeordnet. Der aus der Messung berechnete g-Wert stimmt mit den für NaO_3 und den isoelektronischen Molekülen CO_2^- und ClO_2 bestimmten g-Werten überein.

Bei tieferen Temperaturen tritt ein weiteres Signal auf, das mit Z bezeichnet wird. Z zeigt Ähnlichkeit mit dem Signal von O_2^- in NaO_2 . Die Zuordnung dieses Signals ist nicht eindeutig, da genauso ein Radikal des Typs RO_2 vorliegen kann.

9.3. Die aufgezeichneten ESR-Spektren

Für die ESR-Spektren wurden die frisch hergestellten Radikale des Natrium- und Lithiumsalzes verwendet. Die Natriumverbindung wurde durch 14tägige Trocknung bei $30^\circ C$ vorsichtig dehydratisiert und der entstehende Bor-Sauerstoffring durch Erhöhung der Temperatur auf $60^\circ C$ thermolytisch gespalten. Für die Darstellung des Lithiumradikals LiI genügte eine 14tägige Erwärmung auf $30^\circ C$; Li5 wurde durch Erhitzen auf $210^\circ C$ hergestellt.

Die hier aufgeführten Spektren sind Feststoffspektren, da die erhaltenen Peroxoboratradi-kale in den bekannten Lösungsmitteln nicht löslich sind. Lediglich mit Wasser reagieren sie spontan unter Abgabe von O_2 .

Die ESR-Spektren wurden mit einem Bruker X-Band ESR bei Raumtemperatur (293 K) aufgezeichnet. Die Aufnahme erfolgte über einen Bereich von 0 - 5000 G.

Das Spektrum des Natriumperoxoboratrakadikals Na1 zeigt zwei Signale (Abb.12): eine große breite Bande und ein kleines schmales Signal. Dieses Spektrum entspricht den in der Literatur angegebenen ESR-Spektren^{12,13}. Das Auftreten von zwei Signalen bedeutet, daß zwei verschiedene Radikale gebildet worden sind. Ihre Mengenverhältnisse werden durch die Intensität der Signale beschrieben. Aus diesem Grund ist für die Auswertung das Verhältnis der Intensitäten der Peaks zueinander interessant. Im Spektrum von Na1 ergibt sich das in der Literatur angegebene Intensitätsverhältnis von $10^4 : 1$.

Das bei 30°C hergestellte Li1 zeigte erstaunlicherweise ebenfalls zwei Signale. Es muß also bereits ein Abbau der Verbindung stattgefunden haben, obwohl auf Grund der Thermoanalysen erst oberhalb von 200°C eine Zersetzung des Lithiumsalzes eintreten kann. Vielleicht führt auch die Dauer der thermischen Belastung zu einem geringfügigen Abbau der Verbindung.

Die Intensitätsunterschiede der beiden Signale sind wesentlich geringer als im Natriumperoxoboratrakadikalspektrum. Das Verhältnis der beiden Signale beträgt etwa 1 : 55. Damit ist also das bei höherem Feld erscheinende Signal stärker ausgeprägt. In allen anderen aufgezeichneten ESR-Spektren findet man dagegen das Signal mit der höchsten Intensität bei tieferem Feld.

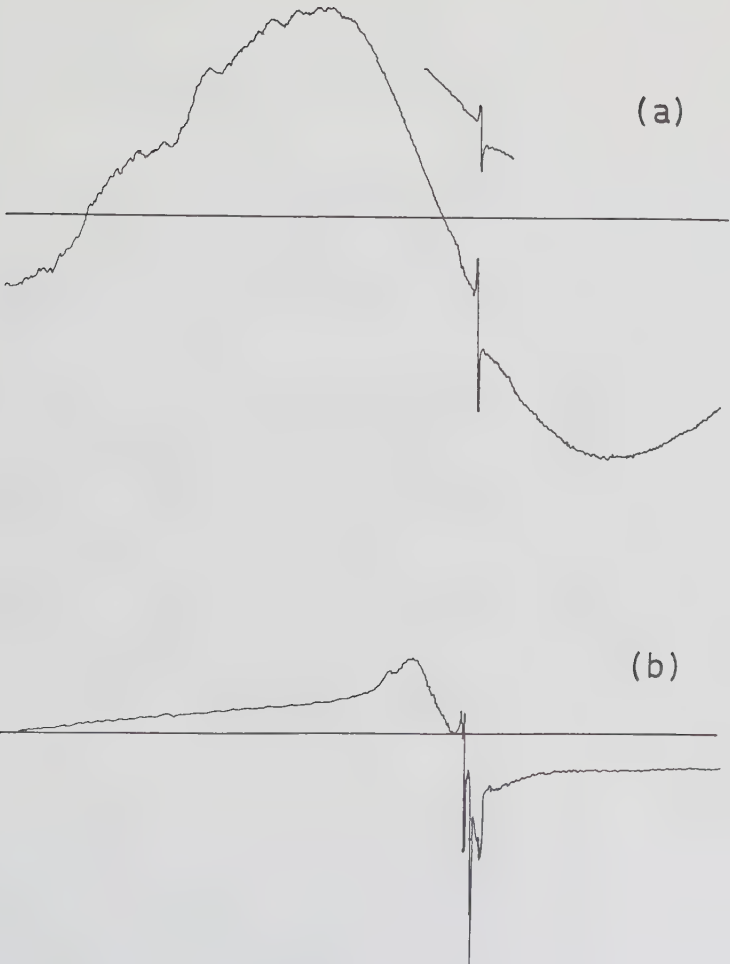
Li5 liefert eine dem Na1 sehr ähnliche Signalaufspaltung. Oberhalb von 200°C scheint die Fragmentierung des Anionenringes wie beim Natriumsalz zu verlaufen. Lediglich die Intensitätsverhältnisse der beiden Signale unterscheiden sich etwas. Im vorliegenden Lithiumperoxoboratrakadikalspektrum beträgt das Verhältnis der beiden Peaks etwa $3,5 \cdot 10^4 : 1$.

Die Spektren wurden mit ungefähr sechs Monate alten Proben von Na1 und Li1 unter den gleichen Aufnahmebedingungen wiederholt, wobei sich andere Signale zeigten. Dieses Ergebnis ist nicht

Abbildung 12: ESR-Spektrum von Na 1

(a) nach thermischer Spaltung bei 60°C

(b) nach sechsmonatigem Aufbewahren



überraschend, da der Abbau der Verbindungen beim Aufbewahren weiter ablaufen kann.

Im Spektrum des Na-Radikals ist das breite Signal immer noch gut zu erkennen (Abb.12b). Das kleinere Signal ist intensiver geworden und zeigt eine Aufspaltung in mehrere, zum Teil sehr klar erkennbare Signale. Diese können so gedeutet werden, daß mehrere Radikalbruchstücke gebildet worden sind. Die quantitative Analyse der Radikalverbindung ergibt eine Zusammensetzung von 25,28% Na, 12,33% B und 10,02% O_a mit Na:B:O_a wie 1:1,03:0,57. Das zuerst gebildete Radikal hat also noch mehr aktiven Sauerstoff abgegeben.

Für das sechs Monate alte Radikal Li1 ließ sich folgende Zusammensetzung ermitteln: 9,30% Li, 14,74% B und 16,46% O_a mit Li:B:O_a = 1:1,02:0,77. Hier ist ebenfalls ein Verlust an aktivem Sauerstoff eingetreten. Der Abbau dieser Verbindung kann aber nicht so stark abgelaufen sein wie der der Natriumverbindung.

Das Spektrum dieser Verbindung hat sich im Vergleich zum Li1 wesentlich verändert. Das breite Signal, das bei höherem Feld registriert wurde, ist nur noch schwach zu erkennen. Es besteht aus sehr viel mehr Einzellinien. Das schärfere Signal ist diesmal aber bei niedrigerem Feld zu finden. Man kann erkennen, daß es aus einer Überlagerung von zwei Signalen besteht. Die eigentliche Zuordnung der Signale zu den entsprechenden Radikalbruchstücken ist sehr kompliziert, so daß man hier auf Vermutungen angewiesen ist. Die möglichen Radikalbildungsmechanismen werden in Kapitel 11 unter Berücksichtigung aller erhaltenen Meßdaten diskutiert.

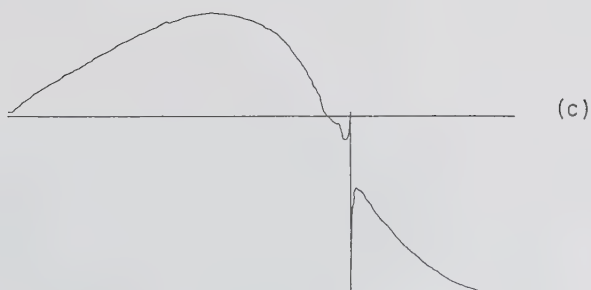
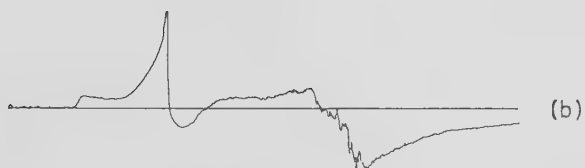
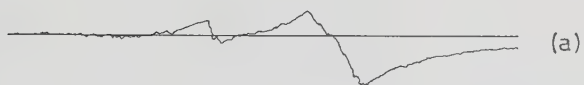
Abbildung 13: ESR-Spektrum von Li 1

(a) nach 14tägiger Erwärmung auf 30°C

(b) nach 6monatigem Aufbewahren

ESR-Spektrum von Li 5

(c) nach Erhitzen auf 210°C



10. Diskussion der möglichen Strukturen der Peroxoborate

Die erhaltenen Analysenwerte liefern unter Ausnutzung der spektroskopischen Untersuchungen die Grundlage der Diskussion der möglichen Strukturen der entstandenen Verbindungen.

Es ist sinnvoll, zuerst die 1:1:1-Peroxoborate zu betrachten, da für das entsprechende Li- und Na-Salz bereits Röntgenstrukturuntersuchungen vorliegen. Als nächstes müssen Modelle entwickelt werden, die Aufschluß darüber geben, wie man von den bekannten Strukturen zu höheren Peroxoboraten gelangen kann. Hier muß überprüft werden, inwieweit sich Modellvorstellungen mit den Ergebnissen aus den Untersuchungen der dargestellten Verbindungen in Einklang bringen lassen.

10.1. 1:1:1-Peroxoborate

Die Röntgenstrukturanalyse des $\text{Li}_2 [\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]$ wurde in dieser Arbeit durchgeführt (siehe Kapitel 4.2.); die erste Strukturbestimmung des $\text{Na}_2 [\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ist schon seit 1961⁶ bekannt. Beiden Strukturen liegt der Anionenring $[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]^{2-}$ zugrunde. Die IR- und Ramanspektren des K- und NH_4 -Salzes unterscheiden sich nicht wesentlich von denen des Li- und Na-Salzes, so daß man annehmen kann, daß auch in diesen Verbindungen der bekannte Anionenring vorliegt.

10.1.1. Lithiumsalze

Neben dem röntgenographisch untersuchten $\text{Li}_2 [\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]$ entstanden andere Salze, die das $\text{Li}:\text{B}:\text{O}_a$ -Verhältnis 1:1:1 besitzen (siehe Kapitel 2.1.1. Tabelle 1 und 2) und einen etwas niedrigeren Li- und Borgehalt aufweisen als die theoretische Zusammensetzung des wasserfreien Li-Salzes ergibt. Man findet Abweichungen bis zu 12%. Das deutet darauf hin, daß die Peroxoborate nicht immer wasserfrei entstehen. Im Rahmen meiner Diplomarbeit⁸ habe ich Salze der Zusammensetzung $\text{Li}_2 [\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 0,2 \text{H}_2\text{O}$ erhalten. Tabelle 28 gibt eine Übersicht über die theoretischen Analysenwerte kristall-

Tabelle 28: Theoretische Zusammensetzung der Salze $\text{Li}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (%)

x =	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
Li	8,28	8,19	8,11	8,02	7,94	7,86	7,78	7,71	7,63	7,55	7,48
B	12,91	12,77	12,63	12,50	12,37	12,24	12,12	12,00	11,88	11,77	11,65
O _a	19,10	18,90	18,70	18,51	18,31	18,13	17,94	17,77	17,59	17,42	17,25

wasserhaltiger Li-Salze. Danach kann in den vorliegenden Verbindungen der Kristallwassergehalt maximal 1 H₂O betragen. Am häufigsten vertreten sind Salze, die etwa 0,3 bis 0,7 H₂O enthalten. Die aufgezeichneten IR-Spektren zeigen außer schwachen -H-O-H-Schwingungen keine anderen Banden, die Diffraktogramme keine anderen d-Werte als das wasserfreie Lithiumsalz, so daß sich durch den Einbau des Kristallwassers die Molekülstruktur offensichtlich nicht verändern kann.

10.1.2. Natriumperoxoborate

Die beiden röntgenographisch untersuchten Na-Salze, Na₂[B₂(O₂)₂(OH)₄] · 6 H₂O ^{7,8} und Na₂[B₂(O₂)₂(OH)₄] · 4 H₂O ⁹, sind triklin und kristallisieren in der Raumgruppe P $\bar{1}$.

Vergleicht man die ermittelten Gitterkonstanten (Tabelle 29), so findet man relativ kleine Änderungen. Die wasserärmere Substanz besitzt eine etwas kleinere Elementarzelle. Der Einbau von nur vier Molen Kristallwasser führt nicht zum Aufbau von Kationen- und Anionenketten, die über die OH-Gruppen der Anionenringe miteinander verknüpft sind. Es bilden sich vielmehr starke Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Peroxo-gruppen der Anionenringe und dem Kristallwasser aus. Aus diesem Grund ist die Packung im Kristallgitter dichter als im kristallwasserreicheren Natriumperoxoborat.

Die starken Wasserstoffbrückenbindungen bewirken außerdem eine höhere thermische Stabilität des Na₂[B₂(O₂)₂(OH)₄] · 4 H₂O und zugleich eine schlechtere Wasserlöslichkeit.

In der vorliegenden Arbeit wurde in erster Linie versucht, höhere Natriumperoxoborate zu erhalten. Die neben den höheren Verbindungen erhaltenen 1:1:1-Salze, zeichnen sich durch besonders niedrigen Gehalt an O_a aus. Da auch die Na- und B-Gehalte sehr niedrig sind, kann man diese Produkte (siehe Tabelle 29, Na 4 und Na 8) nicht allein durch Kristallwasseranlagerung an den bekannten Anionenring erklären. Es müssen hier ähnlich komplexe Strukturen wie beim "Perborax" gebildet werden.

Tabelle 29: 1:1:1-Natriumperoxoborate

$\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]$			
$\cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	$\cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	Na 4	Na 8
Na 14,95%	16,91%	10,71%	7,86%
B 7,14%	8,09%	5,39%	4,29%
O _a 10,39%	11,76%	8,36%	6,22%
Na:B:O _a 1:1:1	1:1:1	1:1,07:1,12	1:1,16:1,13
Raum- gruppe	$\bar{\text{P1}}$		
a 737,9 pm	593,6 pm		
b 685,1 pm	626,1 pm		
c 815,4 pm	735,2 pm		
α 101,12°	104,52°		
β 110,13°	97,58°		
γ 120,27°	110,06°		
Z 1	1		

10.1.3. Kaliumperoxoborate

Das erhaltene Kaliumperoxoborat (Kapitel 2.1.2.) läßt sich als $\text{KBO}_3 \cdot 0,8 \text{H}_2\text{O}$ auffassen. Die theoretische Zusammensetzung dieses Salzes kann man mit 34,81% K, 9,62% B und 14,24% O_a angeben. In den dargestellten Kaliumverbindungen wurde aber immer ein höherer O_a -Gehalt gefunden, so daß man annehmen muß, daß zusätzlich O_a gebunden wird. Am einfachsten kann das durch den Ersatz einer OH-Gruppe durch eine OOH-Gruppe am vorliegenden Anionenring geschehen. Die Analysen ergeben einen Gehalt von 34,70% K, 9,56% B und 16,87% O_a mit $\text{K}:\text{B}:\text{O}_a = 1:1:1,19$. Danach muß an jedem vierten Molekül eine OH- durch eine OOH-Gruppe ersetzt worden sein. Die im IR-Spektrum des Kaliumsalzes auftretende starke Bande bei 1675 cm^{-1} könnte man dieser Interpretation entsprechend nicht deuten, da ja kein Kristallwasser vorhanden sein kann.

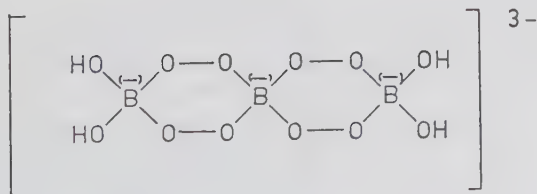
Der geringe Strukturwassergehalt dieser Verbindung läßt auch die Vermutung aufkommen, daß eine Ringkondensation eingetreten ist. Wenn man ein Gemisch aus den bekannten Anionenringen und kondensierten Ringen (Abb.14) im Verhältnis 1:2 annimmt, so läßt sich eine Zusammensetzung von 33,7 % K, 9,42% B und 16,95% O_a errechnen. Diese Werte lassen sich durchaus mit den gefundenen Analysenwerten in Einklang bringen. Das IR-Spektrum müßte aber eine Aufspaltung der $\nu_{\text{as}}\text{-B}_{(4)\text{-O}}$ -Schwingungsbanden zeigen, da das vierbindige Bor mit zwei unterschiedlichen Umgebungen existieren müßte. Es läßt sich aber keine Aufspaltung der entsprechenden Banden feststellen, so daß man das Vorliegen von kondensierten Ringen ausschließen kann.

Ebenso ist die Einlagerung von Kristall- H_2O_2 nicht möglich, weil sich rechnerisch wesentlich geringere K- und B-Gehalte für die Verbindung ergeben. Man könnte höchstens Spuren von H_2O_2 annehmen, so hätte z.B. $\text{KBO}_3 \cdot 0,8 \text{H}_2\text{O} \cdot 0,1 \text{H}_2\text{O}_2$ eine Zusammensetzung von 33,68% K, 9,50% B und 14,50% O_a . Auf diese Weise kann man aber nicht den höheren Gehalt an aktivem Sauerstoff erklären.

Die gleichen Probleme hatte Helmert ¹⁴ bei der Interpretation seiner Kaliumsalze. Obwohl er kompliziertere Ringkondensatio-

nen diskutiert hat, konnte das Auftreten der Kristallwasserbanden im IR-Spektrum nicht erklärt werden. Die vorliegenden Spektren sämtlicher 1:1:1-Salze sind einander so ähnlich, daß man davon ausgehen kann, daß der Anionenring $[B_2(O_2)_2(OH)_4]^{2-}$ in allen Verbindungen vorliegt. Der thermische Abbau und die massenspektroskopische Untersuchung des Kaliumsalzes muß für die weitergehenden Überlegungen berücksichtigt werden. Die Zersetzung des Salzes beginnt bereits bei Raumtemperatur. Die analytisch bestimmte Zusammensetzung läßt sich durch eine Strukturwasserabspaltung erklären. Gleichzeitig wird, wie in den Massenspektren ersichtlich, auch Sauerstoff abgespalten. Dieser bleibt noch in der Verbindung eingeschlossen und kann daher auch analytisch und ramanspektroskopisch durch Auftreten einer Linie bei 1553 cm^{-1} nachgewiesen werden. Im Infrarotbereich tritt Absorption auf Grund der Anregung verschiedener Molekülschwingungen ein. Diese Schwingungen können dazu führen, daß das labile Kaliumsalz weiteres Strukturwasser abspaltet. Während der Aufzeichnung des Spektrums liegt dieses Wasser dann in freier Form vor, ähnlich wie Kristallwasser, und zeigt dann die bekannte $\delta\text{-H-O-H}$ -Bande bei 1675 cm^{-1} und die $\nu\text{-H-O-H}$ -Bande bei 3403 cm^{-1} .

Abb.14: Kondensierte Anionenringe
Struktur A



10.1.4. Ammoniumsalze

Die unterschiedlichen Darstellungsmethoden für Ammoniumsalze lieferten drei verschiedene Produkte mit dem Verhältnis $\text{NH}_4\text{:B:O}_a = 1\text{:}1\text{:}1$. Die in Tabelle 3 (Kapitel 2.1.3.) aufgeführten Analysenergebnisse wurden gemittelt und auf eine 1:1:1-Zusammensetzung korrigiert. In Tabelle 30 sind die Ergebnisse dieser Rechnung für die als NH_4 I, II und III bezeichneten Salze zusammengestellt. Daneben werden die theoretischen Zusammensetzungen einiger Ammoniumsalze als Vergleichsmöglichkeit mit angegeben. Dafür sind nur Modelle verwendet worden, die den bekannten Anionenring beinhalten. Die drei erhaltenen Peroxoborate unterscheiden sich demnach nur im Struktur- und Kristallwassergehalt. Diese Annahme wird durch die für diese Verbindungen vorliegenden IR- und Ramanspektren und die aufgenommenen Diffraktogramme bestätigt, die keine unterschiedlichen Ergebnisse liefern. Die Bildung des wasserärmeren Produktes des Ammoniumperoxoborates kann man auch hier mit der thermischen Instabilität des erhaltenen Salzes erklären.

Tab.30: Zusammensetzung der Ammoniumsalze

Salz	NH_4 (%)	B (%)	O_a (%)	H_2O
NH_4 I *	14,98	9,07	13,41	2,8
II **	18,56	11,24	16,63	0,5
III ***	20,43	12,39	18,26	---
$(\text{NH}_4)_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 2,8 \text{ H}_2\text{O}$	14,97	9,15	13,31	2,8
$(\text{NH}_4)_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$	18,09	11,05	16,08	0,5
$\text{NH}_4\text{BO}_3 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$	20,93	12,79	18,60	---

*Mittelwert von NH_4 42,43

**Mittelwert von NH_4 1, 36, 67, 72, 74

***Mittelwert von NH_4 41, 50, 58, 59,77

10.2. Mögliche Strukturen höherer Peroxoborate

Wenn man die Bildung von Peroxoboraten mit einem höheren Gehalt an aktivem Sauerstoff theoretisch erklären will, kann man von verschiedenen Modellvorstellungen ausgehen. Betrachtet man die röntgenographisch untersuchten 1:1:1-Salze, denen immer der B-O-Sechsring als Struktureinheit zugrunde liegt, so kann man auf drei verschiedene Arten zu höheren Peroxoboraten gelangen. Als erstes könnte H_2O_2 in Form von Kristall- H_2O_2 angelagert werden. Eine weitere Möglichkeit wäre der schrittweise Ersatz oder besser formuliert, die stufenweise Oxidation der vier am Ring gebundenen OH-Gruppen, die zur Ausbildung von OOH-Gruppen führt. Wenn es sich um eine kristallwasserhaltige Verbindung handelt, kann man rechnerisch nicht zwischen beiden möglichen Reaktionen unterscheiden. In diesem Fall ist man auf eindeutige spektroskopische Daten angewiesen. Die dritte Möglichkeit, höhere Peroxoborate zu erhalten, beinhaltet die größte Strukturänderung innerhalb dieser Verbindungsklasse; sie führt zu den kondensierten Ringsystemen.

10.2.1. Die Anlagerung von H_2O_2

Der Gehalt an aktivem Sauerstoff kann durch Anlagerung von H_2O_2 als Kristall- H_2O_2 erhöht werden. In der Literatur ist diese Reaktion, wie bereits im vorhergehenden Kapitel 10.1. erläutert, zur Interpretation des Perborax verwendet worden. Genau so gut kann man sich Verbindungen des Typs $\text{M}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ vorstellen.

10.2.1.1. Lithiumsalze

In den früheren Arbeiten über Peroxoborate^{31,33} wurden Unter-

suchungen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln durchgeführt. An-
stelle von 30%igem H_2O_2 wurde 85%iges oder sogar 98%iges H_2O_2
verwendet. Auf diese Weise wurden wasserfreie Lithiumsalze
mit einem Verhältnis von $\text{Li}:\text{B}:\text{O}_a = 1:1:1,57 - 2,43$ erhalten,
die man den analytischen und spektroskopischen Ergebnissen
nach als $\text{Li}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_{4-x}(\text{OOH})_x]$ auffassen kann. Das in der
vorliegenden Arbeit dargestellte Li 50 wurde unter Verwendung
von 30%igem H_2O_2 als Lösungsmittel dargestellt. Die gefundene
Zusammensetzung läßt sich nur dann rechnerisch ermitteln,
wenn man die Anlagerung eines Kristall- H_2O_2 pro Molekül an-
nimmt (Tab. 31).

Tabelle 31: $\text{Li}_2 [\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}_2$

	Li (%)	B (%)	O_a (%)	Li : B : O_a
Theorie	6,93	10,89	23,76	1 : 1 : 1,5
Li 50	6,57	10,45	21,90	1 : 1,02 : 1,44

10.2.2. Der Einbau von OOH-Gruppen

Ersetzt man die OH-Gruppen des Anionenringes schrittweise
durch OOH-Gruppen, so erhält man Salze, die eine stöchiome-
trische Zusammensetzung $\text{M}:\text{B}:\text{O}_a = 1:1:1,5 - 3$ besitzen. In
Tabelle 32 sind die nach diesem Modell theoretisch möglichen
Peroxyborate aller untersuchten Kationen aufgeführt. Die dar-
gestellten Verbindungen werden zum direkten Vergleich mit
angeführt.

Die dargestellten Li-Salze lassen sich mit diesem Modell nicht
beschreiben.

10.2.2.1. Natriumsalze

Die beiden unterschiedlichen Natriumsalze kann man dagegen
mit diesem Strukturmodell interpretieren. Am besten sieht man
die Übereinstimmung von Na 7 mit dem theoretisch möglichen

Tabelle 32: Theoretische Zusammensetzung höherer Peroxoborate unter Annahme eines anionenringes $[B_2(O_2)_2(OH)_{4-n}(OOH)_n]^{2-}$

		Gew.-% an		M:B:O _a		
Lithiumsalze		Li	B	O _a	Li	B : O _a
n =						
1		7,48	11,86	25,87	1	1 : 1,5
2		6,89	10,73	31,76	1	1 : 2
3		6,44	10,03	37,12	1	1 : 2,5
4		5,99	9,50	41,47	1	1 : 3
gefunden		6,57	10,45	21,90	1	1 : 1,44
Natriumsalze		Na	B	O _a	Na	B : O _a
n =						
1		21,29	10,18	22,22	1	1 : 1,5
2		19,66	9,40	27,59	1	1 : 2
3		18,54	8,87	32,25	1	1 : 2,5
4		17,42	8,33	36,36	1	1 : 3
gefunden Na 6		14,27	6,95	20,55	1	1 : 1,04
Na 7		17,38	8,24	34,81	1	1 : 2,88
Kaliumsalze		K	B	O _a	K	B : O _a
n =						
1		31,45	8,87	19,35	1	1 : 1,5
2		29,54	8,33	24,24	1	1 : 2
3		27,85	7,86	28,57	1	1 : 2,5
4		26,35	7,43	32,43	1	1 : 3
gefunden		28,62	8,27*	24,31	1	1 : 2,07

Tabelle 32 (Fortsetzung)

		Gew. % an		M:B:O _a			
Ammoniumsalze		NH ₄	B	O _a	NH ₄	B	O _a
n =							
1		17,51	10,70	23,34	1	1	1,5
2		16,24	9,93	28,88	1	1	2
3		15,15	9,26	33,67	1	1	2,5
4		14,19	8,67	37,85	1	1	3
Gefunden NH ₄ 32		17,57	10,27*	25,93	1	1	1,7
NH ₄ 76		18,17	10,86	33,67	1	1	2,08
Rubidiumsalze		Rb	B	O _a	Rb	B	O _a
n =							
1		50,15	6,45	14,08	1	1	1,5
2		47,90	6,16	17,93	1	1	2
3		45,84	5,90	21,45	1	1	2,5
4		43,96	5,65	24,68	1	1	3
Gefunden Rb 3		50,96	6,38*	14,42	1	1	1,5
Rb 11		41,92	5,32	15,65	1	1	2
Cäsiumsalze		Cs	B	O _a	Cs	B	O _a
n =							
1		61,01	5,04	11,01	1	1	1,5
2		58,85	4,87	14,16	1	1	2
3		56,84	4,70	17,09	1	1	2,5
4		54,96	4,54	19,83	1	1	3
Gefunden Cs 9		59,18	4,80*	12,00	1	1	1,7
Cs 11		62,25	5,07*	15,96	1	1	2,1
Cs 10		72,21	5,89	13,15	1	1	1,5

Tabelle 32 (Fortsetzung)

Thalliumselze	Gew. % an		N:B:O ^a		
	Tl	B	O _a	Tl : B : O _a	
n =					
1	70,63	3,80	8,29	1 : 1 : 1	1,5
2	68,73	3,70	10,76	1 : 1 : 1	2
3	66,94	3,60	13,09	1 : 1 : 1	2,5
4	65,23	3,51	15,31	1 : 1 : 1	3
gefunden	73,25	3,80	10,84	1 : 1 : 1	1,89

^a Die Werte sind auf einen Gehalt von M:B = 1:1 korrigiert.

1:1:3-Salz, wobei lediglich der gefundene Gehalt an aktivem Sauerstoff etwas zu niedrig ist. Also muß Na 7 durch Oxidation von vier OH- zu OOH-Gruppen entstanden sein und kann als $\text{Na}_2 [\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OOH})_4]$ formuliert werden. Nicht ganz so offensichtlich ist die Übereinstimmung des 1:1:2-Salzes mit dem vorliegenden Strukturmodell. Der niedrige Na- und B-Gehalt dieser Verbindung läßt sich nur durch gebundenes Kristallwasser erklären. Nimmt man ein $\text{Na}_2 [\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_2(\text{OOH})_2] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ an, so ergibt sich eine Zusammensetzung von 14,28% Na, 6,83% B und 19,87% O_a , die sich mit der erhaltenen Analyse von Na 6 gut vereinbaren läßt.

10.2.2.2. Kaliumsalze

Das gefundene Kaliumsalz weicht um 3% von der theoretischen Zusammensetzung des 1:1:2-Salzes ab und hätte damit die Struktur $\text{K}_2 [\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_2(\text{OOH})_2]$, wenn man die spektroskopischen Daten unberücksichtigt ließe. Die Betrachtung der Spektren ergibt Widersprüche, so daß diese Interpretation nicht in Frage kommt (vergleiche Kapitel 10.2.3.).

10.2.2.3. Ammoniumsalze

Ebenso läßt sich NH_4 32 mit $\text{NH}_4:\text{B}:\text{O}_a = 1:1:1,7$ als Verbindung mit OOH-Gruppen auffassen. Demnach müßten an jedem zweiten Molekül zwei OH- durch OOH-Gruppen ersetzt worden sein, so daß $(\text{NH}_4)_2 [\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_3(\text{OOH})]$ und $(\text{NH}_4)_2 [\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_2(\text{OOH})_2]$ im Verhältnis 1:1 nebeneinander vorliegen. Die Verbindung NH_4 76 läßt sich mit diesem Modell nicht deuten, da der Gehalt an O_a wesentlich höher als erwartet ist.

10.2.2.4. Rubidiumsalsze

Die Umsetzung des Rubidiumorthoborates mit H_2O_2 lieferte zwei verschiedene Peroxoborate. Als Vertreter des einen Salzes eignet sich Rb 3, das mit dem Verhältnis $\text{Rb}:\text{B}:\text{O}_a = 1:1:1,5$ fast

der theoretischen Zusammensetzung des $\text{Rb}_2 [\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_3(\text{OOH})]$ entspricht.

Die andere Rubidiumverbindung Rb 11 besitzt zu niedrige Rb- und O_a -Gehalte, um eine Interpretation unter Anwendung dieses Modells zu ermöglichen.

10.2.2.5. Cäsiumsalze

Die Deutung der Cs-Salze ist ziemlich schwierig, da drei sehr unterschiedliche Verbindungen entstanden sind. Lediglich Cs 9 könnte man als Gemisch von $\text{Cs}_2 [\text{B}_2(\text{C}_2)_2(\text{OH})_3(\text{OOH})]$ und $\text{Cs}_2 [\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_2(\text{OOH})_2]$ im Verhältnis 1:1 deuten.

10.2.2.6. Thalliumsalze

Auch im Thalliumsalz muß den Analysen entsprechend eine kompliziertere Struktur vorliegen.

10.2.3. Kondensierte Ringsysteme

Einige analytische Zusammensetzungen lassen sich nur unter der Annahme erklären, daß eine Kondensation der Anionenringe eingetreten ist. Diese Theorie kann man durch die spektroskopischen Daten unterstützen. Die Aufspaltung der $\nu_{\text{as-B}(4)}\text{-O-}$ -Schwingungsbanden ist für alle diese Verbindungen typisch, weil die Boratome mindestens zwei verschiedene Umgebungen besitzen. Ferner führt die Kettenverlängerung zu einer deutlichen Abschwächung der B-OH-Schwingungen, die zu einer Intensitätsabnahme der entsprechenden Banden im IR-Spektrum führen.

Die theoretisch möglichen Strukturen sind in Abbildung 15 auf der folgenden Seite skizziert, wobei x die Anzahl der Kondensationsstellen der Anionenringe bezeichnet. x ist für jedes betrachtete Salz verschieden und muß dementsprechend extra ermittelt werden. Ebenso muß die jeweilige Anzahl der endständigen OH- und OOH-Gruppen diskutiert werden.

Die Neigung zur Kondensation der Anionenringe hängt sicherlich

von der Kationengröße ab. So läßt sich für das kleinste Kation, das Li, kein Salz dieser Art darstellen. Ebenso bildet Na in wäßriger Lösung bevorzugt das 1:1:1-Salz und läßt sich erst mit einem sehr großen Überschuß an H_2O_2 zu höheren Peroxoboraten umsetzen. Es ist nicht verwunderlich, daß sich von diesen offensichtlich auch kein Salz als kondensiertes Ringsystem ableiten läßt, da auch Natrium einen relativ kleinen Kationenradius besitzt (Tab. 33).

Tabelle 33: Kationenradien nach Ladd ⁵⁹ (10^{-8} cm)

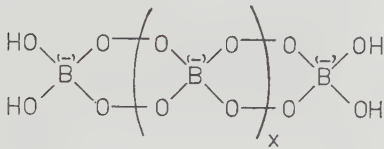
Li	Na	K	NH_4	Rb	Cs	Tl
0,86	1,12	1,44	1,66	1,58	1,84	1,54

10.2.3.1. Kaliumsalze

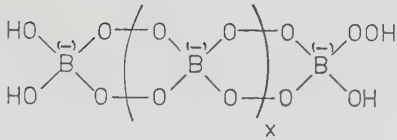
In Kapitel 10.2.2. wurde versucht, das gefundene Kaliumsalz als $\text{K}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_2(\text{OOH})_2]$ zu interpretieren, obwohl in früheren Arbeiten ^{31,33} immer die Bildung von kondensierten Ringen zur Strukturerklärung herangezogen wurde. So hat Sommer ³³ seine Kaliumsalze als $\text{KBO}_4 \cdot 0,33 \text{ H}_2\text{O}$ bezeichnet; ihnen müßte man die Struktur C der Abbildung 15 zuordnen, wobei $x = 4$ oder 5 sein müßte. Berechnet man die theoretische Zusammensetzung der Salze mit Struktur C für $x = 4$, so erhält man nur dann auf die selbst hergestellten Verbindungen anwendbare Ergebnisse, wenn man den Einbau von Kristallwasser berücksichtigt (Tab. 34).

Die IR-Spektren unterstützen die hier getroffene Interpretation, einmal weil die Aufspaltung der $\nu_{\text{as}}\text{-B}_{(4)}\text{-O}$ -Schwingungsbanden beobachtet werden kann und außerdem auch eine schwache $\delta\text{-H-O-H}$ -Bande bei 1675 cm^{-1} auftritt. So könnte man das gefundene Kaliumperoxoborat als $\text{KBO}_4 \cdot 1,25 \text{ H}_2\text{O}$ beschreiben.

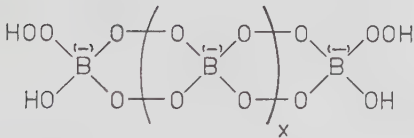
Abb. 15: Kondensierte Ringe



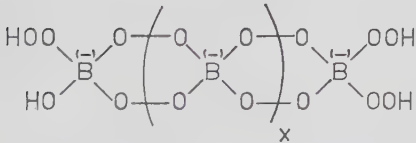
Struktur A



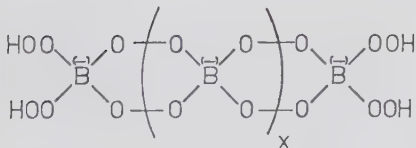
Struktur B



Struktur C

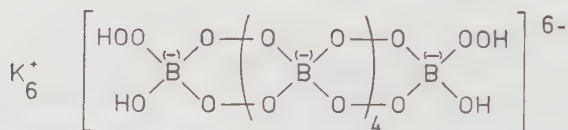


Struktur D



Struktur E

Tabelle 34: Theoretische Zusammensetzung der Kaliumsalze



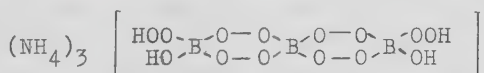
$\cdot H_2O$	K (%)	B (%)	O _a (%)	K:B:O _a
0	32,50	9,17	26,67	1:1:2
1	31,71	8,94	26,01	"
2	30,95	8,73	25,40	"
3	30,23	8,53	24,81	"
5	28,88	8,15	23,70	"
5,5	28,57	8,06	23,44	"
gefunden	28,62	8,27	24,31	1:1:2,07

10.2.3.2. Ammoniumsalze

Die höheren Ammoniumperoxoborate kann man auch als Kondensationsprodukte auffassen. Berechnet man für $x = 1$ (Abb.15) die theoretischen Zusammensetzungen der unterschiedlich stark oxidierten Produkte A bis E (Tab.35), so erhält man zu den analytisch bestimmten Werten ähnliche Ergebnisse.

Am ehesten läßt sich Struktur B zur Interpretation der gefundenen Salze verwenden, wenn man davon absieht, daß der Borgehalt dieser Verbindungen zu niedrig ist. Danach müßten an dem Anionenring drei OH- und eine OOH-Gruppe endständig gebunden sein. In den IR-Spektren müßte dementsprechend die Aufspaltung der $\nu_{as}-B_{(4)}-O$ -Schwingungsbande zu beobachten sein, weil einmal $HO-B-O-$ und einmal $HO-B-O-$ vorliegt. Die Bande der asymmetrischen Valenzschwingungen ist sehr stark ausgeprägt im IR-Spektrum mit einer deutlichen Trennung der Bereiche von $880 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ und $1000 - 1130 \text{ cm}^{-1}$. Die in Kapitel 10.2.2.

angenommene Interpretation der Ammoniumsalze als Gemisch aus $(\text{NH}_4)_2 [\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_2(\text{OOH})_2]$ und $(\text{NH}_4)_2 [\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_3(\text{OOH})]$ könnte ebenso durch diese strukturierte Valenzschwingungsbande erklärt werden. Im Endeffekt müßten aber mehr endständige OH- und OOH-Gruppen vorliegen als bei kondensierten Ringen, so daß man eine bemerkenswerte Intensität der $\nu\text{-B-OH-}$ und $\nu\text{-B-OOH-}$ Schwingungsbanden im Infrarotbereich aufzeichnen müßte. Im Bereich von $3200 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ findet man aber nur eine schwache Absorption, so daß die Bildung etwas längerer Ketten wahrscheinlicher sein wird. Aber auch diese Interpretation ist unbefriedigend, da immer noch die Frage ungeklärt bleibt, warum in den untersuchten Verbindungen der Borgehalt zu niedrig ist. Es entstehen einheitlich Salze, die das molare Verhältnis $\text{NH}_4\text{:B} = 1\text{:}0,8$ aufweisen. Es könnte zusätzlich unter Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen NH_3 eingelagert werden. So ergibt die Anlagerung eines Mols NH_3 pro Mol



eine Zusammensetzung von 21,38% NH_4 , 9,93% B und 28,91% O_a , die man für die gefundenen Ammoniumsalze durchaus in Betracht ziehen sollte. Die im Vergleich zu den 1:1:1-Ammoniumsalzen höhere Intensität der durch die $\nu\text{-NH-}$ Schwingungen hervorgerufenen Ramanlinien läßt sich damit gut begründen.

Tabelle 35: Theoretische Zusammensetzung der Ammoniumsalze (Struktur A - E für $x = 1$, Abb.15)

Struktur	NH_4 (%)	B (%)	O_a (%)	$\text{NH}_4 : \text{B} : \text{O}_a$
A	19,08	11,66	22,61	1 : 1 : 1,33
B	18,12	11,07	26,84	1 : 1 : 1,66
C	17,19	10,50	30,57	1 : 1 : 2
D	16,36	10,00	33,94	1 : 1 : 2,33
E	15,61	9,54	36,99	1 : 1 : 2,66
gefunden ^x	18,17	9,20	28,01	1 : 0,84 : 1,73

^xMittelwert von NH_4 30, 32, 73, 75,76

10.2.3.3. Rubidiumsalze

Da das Rb:B-Verhältnis der erhaltenen Rubidiumperoxoborate (Tab.6, siehe Kapitel 2.3.1.) immer 1:1,1 - 1,2 beträgt, kann man vermuten, daß nicht umgesetzte Borsäure in den Verbindungen eingeschlossen ist. Es ist deswegen sehr schwierig, eine eindeutige Strukturinterpretation zu finden. Tabelle 36 gibt eine Übersicht der theoretischen Zusammensetzungen einiger möglicher Rubidiumperoxoborate.

Tabelle 36: Theoretische Zusammensetzung einiger Rubidiumperoxoborate

Substanz	Rb (%)	B (%)	O _a (%)	Rb : B : O _a
RbBO _{3,75} ·0,5 H ₂ O	52,94	6,81	14,86	1 : 1 : 1,49
RbBO ₄ ·0,5 H ₂ O	51,66	6,65	16,92	1 : 1 : 1,74
RbBO _{3,6} ·0,4 H ₂ O	52,98	6,82	15,88	1 : 1 : 1,59
RbBO _{3,8} ·0,4 H ₂ O	51,59	6,69	17,52	1 : 1 : 1,8
RbBO _{3,7} ·0,33 H ₂ O	53,05	6,82	16,55	1 : 1 : 1,7
RbBO _{3,8} ·0,33 H ₂ O	52,19	6,71	17,90	1 : 1 : 1,8
gefunden Rb I*	51,58	7,31	14,83	1 : 1 : 1,52
Rb II**	42,17	5,83	14,83	1 : 1 : 1,87

*Mittelwert aus Rb 2,3,4

**Mittelwert aus Rb 10, 11

Die Zusammensetzung des als Rb I bezeichneten Salzes läßt sich am besten durch das Vorliegen eines RbBO_{3,75}·0,5 H₂O interpretieren. Diese Annahme ist aber nicht eindeutig, da die eingeschlossene Borsäure die Rb- und O_a-Gehalte zu niedrig erscheinen läßt. So wäre es durchaus möglich, daß längere Anionenketten in der Verbindung vorliegen. RbBO_{3,75}·0,5 H₂O entspricht einer Struktur aus drei kondensierten Anionenringen (Abb. 15 Struktur A für x = 2). Die aufgeführten wasserärmeren Substan-

zen geben die theoretischen Gehalte der aus vier bzw. fünf Anionenringen kondensierten Verbindungen an, die für höhere Rb- und O_a -Gehalte in Betracht gezogen werden müßten. Für die zweite Rubidiumverbindung Rb II läßt sich auf diesem Wege keine Interpretation finden.

10.2.3.4. Cäsiumsalze

Die Cäsiumsalze Cs 7, 9 und 11 (siehe Tab.7 Kapitel 2.3.2.) könnte man analog zu Marquards Verbindungen ³¹ als $CsBO_4 \cdot 0,5 H_2O$ (Abb.15 Struktur C für $x = 2$) deuten. Hierbei handelt es sich aber nicht um die einzig mögliche Strukturauffassung, so daß man erst grundlegende Überlegungen durchführen sollte.

Die erhaltenen Substanzen besitzen einen höheren Borgehalt als einem molaren Verhältnis Cs:B = 1:1 entsprechen würde, so daß man davon ausgehen muß, daß noch nicht umgesetzte Borsäure in den Produkten vorliegt. Da einige Ansätze Cäsiumtetraborat als Produkt liefern, ist anzunehmen, daß in der Schmelze von Borsäure und Cäsiumcarbonat Tetraborat gebildet wird. Dieses wird beim Extrahieren der Schmelze mit Wasser hydrolysiert und müßte Jandas ⁴⁹ spektroskopischen Untersuchungen entsprechend Borsäure und Cäsiumorthoborat bilden. Die Borsäure kann bei der Umsetzung mit H_2O_2 im spontan ausfallenden Niederschlag mit eingeschlossen werden und verfälscht auf diese Weise die erhaltenen Analysenergebnisse. Demnach müßten die in Tabelle 7 aufgeführten Cs- und O_a -Gehalte etwas zu niedrig sein. Nach diesen Überlegungen ist es sinnvoller, die Bildung von längeren Ketten anzunehmen, um höhere Cäsiumgehalte erklären zu können. Legt man die Struktur C der Abbildung 15 der Kettenbildung zugrunde, so ergeben sich für $x = 3$ oder $x = 4$ auf das 1:1:2-Salz anwendbare Ergebnisse (Tab.37). Auch die sauerstoffärmeren Verbindungen lassen sich danach als Zwischenprodukte auffassen. So könnte man das 1:1:2-Salz als $CsBO_4 \cdot 0,4 H_2O$ oder als $CsBO_4 \cdot 0,33 H_2O$ interpretieren. Die Salze Cs 10 und Cs 12 kann man nach diesen Vorstellungen nicht deuten, da der analytisch bestimmte Cäsiumgehalt zu

hoch ist, um mit einer der vorliegenden Modellvorstellungen erklärt werden zu können.

Tabelle 37: Theoretische Zusammensetzung einiger Cäsiumperoxoborate

Substanz	Cs (%)	B (%)	O _a (%)	Cs : B : O _a
CsBO ₄ · 0,5 H ₂ O	61,29	5,07	14,75	1 : 1 : 1
CsBO _{3,6} · 0,4 H ₂ O	63,70	5,27	12,26	1 : 1 : 1,6
CsBO _{3,8} · 0,4 H ₂ O	62,73	5,19	13,58	1 : 1 : 1,8
CsBO ₄ · 0,4 H ₂ O	61,80	5,11	14,87	1 : 1 : 2
CsBO _{3,7} · 0,33 H ₂ O	63,74	5,27	12,78	1 : 1 : 1,7
CsBO _{3,8} · 0,33 H ₂ O	62,93	5,20	13,88	1 : 1 : 1,8
CsBO ₄ · 0,33 H ₂ O	62,15	5,14	14,95	1 : 1 : 2
gefunden				
Cs 11	62,25	5,68	15,96	1 : 1,12 : 2,13
Cs 10	72,21	5,84	13,15	1 : 0,99 : 1,5

10.2.3.5. Thalliumsalze

Buchtala²⁵ hat seine Thalliumverbindungen als Tl₂B₂O₇ beschrieben. Seine Analysenwerte deckten sich mit der theoretischen Zusammensetzung dieses Salzes, wenn man annimmt, daß pro Molekül drei Atome Sauerstoff abgespalten werden. In der vorliegenden Arbeit wurden dagegen Verbindungen erhalten, deren Analysen nur mit der Abspaltung von vier Sauerstoffatomen pro Molekül erklärt werden können. Als theoretische Zusammensetzung ergibt sich für Tl₂B₂O₇ ein Gehalt von 75,5% Tl, 3,80% B und 8,86% O_a bzw. 11,82% O_a. Die bei Raumtemperatur dargestellten Salze weichen mit einer Zusammensetzung von 73,25% Tl, 3,88% B und 10,84% O_a und mit Tl:B:O_a = 1:1:1,89 nur um ungefähr 3% der theoretischen Zusammensetzung ab.

Schwieriger ist es schon ein dafür passendes Strukturmodell zu finden. Buchtala²⁵ hat seiner angenommenen Struktur einen Siebenring zugrunde gelegt, der aus Bor- und Sauerstoffatomen aufgebaut ist und zwei Peroxogruppen enthält (Abb.16a). Die Bildung eines Siebenringes erscheint ebenso wie die Oxidation der OH-Gruppen eines Bor-Sauerstoffsechsrings (Kapitel 10.2.2.) unwahrscheinlich. Der relativ hohe Tl-Gehalt der gefundenen Verbindungen läßt sich gut mit kondensierten Anionenringen annähern. So liefert die in Abbildung 15 aufgezeichnete Struktur B für $x = 4$ die theoretische Zusammensetzung von 72,29% Tl, 3,89% B, 10,38% O_a und Tl:B:O_a = 1:1:1,83 (Abb.16b). Diese Werte lassen sich sehr gut mit den gefundenen Analysenergebnissen in Einklang bringen. Formelmäßig läßt sich das gefundene Produkt als $\text{TlBO}_{3,8} \cdot 0,33 \text{H}_2\text{O}$ beschreiben. Auch die IR-Spektren zeigen die erwartete Aufspaltung der $\nu_{\text{as-B(4)-O}}$ -Schwingungsbanden, wobei hier den drei verschiedenen Borumgebungen entsprechend, drei Absorptionsbereiche zu erkennen sind (Abb.17).

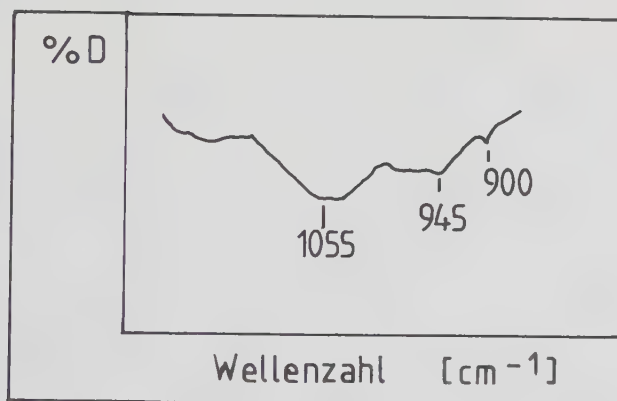
10.3. "Perborax"

Die IR- und Ramanspektren des Perborax unterstützen die schon nach den Analysen der gebildeten Salze gewonnene Vermutung, daß ein geringfügiger Teil des Borax zu $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]$ umgesetzt wurde. Der größte Anteil des $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ muß aber strukturmäßig noch als Tetraborat vorliegen, da analytisch ein Na:B-Verhältnis wie 1:1,56 bestimmt wurde. Die schwache Absorptionsbande bei 1740 cm^{-1} im IR-Spektrum und die Ramanlinie bei 1710 cm^{-1} lassen den Einbau von Kristall- H_2O_2 vermuten.

10.4. Vergleich der gebildeten Strukturen

Die untersuchten 1:1:1-Peroxoborate enthalten alle den Bor-Sauerstoff-Sechsring (Abb.4), der in den Röntgenstrukturuntersuchungen ermittelt wurde. Die Anionenringe sind über die Kationen, bzw. die Kationenketten dreidimensional mit-

Abb. 17: $\nu_{\text{as}}\text{-B(4)-O}$ -Schwingungsbande im IR-Spektrum von $\text{TlBO}_{3,8} \cdot 0,33 \text{ H}_2\text{O}$



einander verknüpft. Alle erhaltenen Verbindungen weisen die Tendenz auf, Kristallwasser zu binden. Sie unterscheiden sich im Kristallwassergehalt, der neben der Art der Kationen sicher ein wesentlicher Faktor der Ausbildung eines Kristallgitters ist.

Die Betrachtung der höheren Peroxoborate zeigt einen wesentlichen Unterschied zwischen den Salzen der kleineren Kationen Li und Na und den Verbindungen mit größeren Kationen wie K, NH_4 , Rb, Cs und Tl.

In den Li- und Na-Salzen kann der Gehalt an aktivem Sauerstoff durch Anlagerung von H_2O_2 oder durch Oxidation der endständigen OH-Gruppen erfolgen. Die Anlagerung von H_2O_2 ist durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen möglich. Das Li-Salz neigt, wie in Kapitel 10.1.1. dargestellt, zur Anlagerung von Kristallwasser, so daß sicher auch die Anlagerung von H_2O_2 zur Stabilisierung der bekannten Lithiumperoxoboratstruktur führt. Die Oxidation der endständigen OH-Gruppen wird dagegen nur in nichtwäßrigen Lösungsmitteln beobachtet³¹. Diese Oxidation kann in wäßriger Lösung nur beim Natriumsalz auftreten, wobei aber die beim 1:1:1-Salz röntgenographisch nachgewiesene Kationenkette fast erhalten bleibt. Werden alle endständigen OH-Gruppen oxidiert, dann fehlt die Verknüpfungsstelle der Anionen- und Kationenketten, und es wird keine Kationenkette mehr aufgebaut, so daß die entsprechenden Salze kristallwasserfrei entstehen.

Größere Kationen bewirken eine Ausbildung kondensierter Ringssysteme mit unterschiedlicher Kettenlänge. Die K- und NH_4 -Salze sind sich insofern ähnlich, als sie sich durch zusätzliche Einlagerung von Lösungsmittel stabilisieren. Die dadurch auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen müssen zu stark vernetzten Strukturen führen, die nicht viele Symmetrieelemente beinhalten können. Damit wird auch verständlich, daß Bretschneider⁴⁰ für das Kaliumsalz, das er als $\text{KBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ bezeichnet hat, eine triklone Elementarzelle gefunden hat.

Die Rb-, Cs- und Tl-Salze unterscheiden sich lediglich im Strukturwassergehalt, d.h. sie bilden unterschiedlich lange

Anionenketten. Die Kettenlänge der Ringsysteme ist auf Grund der vorliegenden Ergebnisse nicht eindeutig bestimmbar, so daß auch keine Aussagen über die Abhängigkeit der Kettenlänge von der Kationengröße gemacht werden können. Eine eindeutige Klärung kann nur durch Röntgenstrukturanalysen erfolgen.

11. Diskussion des thermischen Abbaus der Peroxoborate

Die Ergebnisse der Thermogravimetrie (Kap. 7.2.) lassen darauf schließen, daß die thermische Stabilität der Peroxoborate mit wachsendem Ionenradius abnimmt. So ist $\text{Li}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]$ das thermisch stabilste Salz und kann erst bei Temperaturen über 200°C zersetzt werden. Schon das Natriumion kann die entsprechende Peroxoboratverbindung nicht vergleichbar stark stabilisieren, so daß ab 50°C ein Abbau der Substanz eintritt. Kalium- und Ammoniumsalze zersetzen sich sogar schon bei Raumtemperatur und können deswegen auch nicht lange unverändert aufbewahrt werden. Das gleiche gilt für die Rubidium- und Cäsiumsalze. Die Thalliumsalze sind besonders instabil, weil der aktive Sauerstoff der Peroxoborate dazu ausreicht, Tl^+ zu Tl^{3+} zu oxidieren, und sich dadurch das Salz selber zerstört.

Der thermische Abbau der Substanzen geht so vonstatten, daß H_2O und O_2 nebeneinander abgespalten werden, wie in den Massenspektren nachgewiesen werden konnte (Kap.8.2.). Die aufgezeichneten ESR-Spektren (Kap.9.3.) beweisen die Existenz von Radikalbruchstücken, die während der Fragmentierung der Anionenringe auftreten. Wie eine Radikalbildung aus dem vorliegenden Anionenring möglich ist, soll im folgenden Kapitel diskutiert werden.

11.1. Mögliche Radikalbildungsmechanismen

Die thermische Spaltung des in den untersuchten Salzen vorliegenden Anionenringes kann auf verschiedenen Wegen vor sich gehen. Am leichtesten wird die Spaltung einer Peroxogruppe möglich sein, da die Spaltung einer $-\text{O}-\text{O}-$ Bindung nur 30 - 38 kcal/Mol erfordert ¹³. Auf diese Weise werden Sauerstoffradikale gebildet (Abb.18).

Abb.18: Homolytische Spaltung des Anionenringes



Eine Spaltung der B-O-Bindung ist unwahrscheinlicher, da für sie etwa 100 kcal/Mol ¹³ aufgebracht werden müssen. Durch diese Spaltung entstehen Bor- und Sauerstoffradikale (Abb.19).

Abb.19: Bildung von Peroxyradikalen

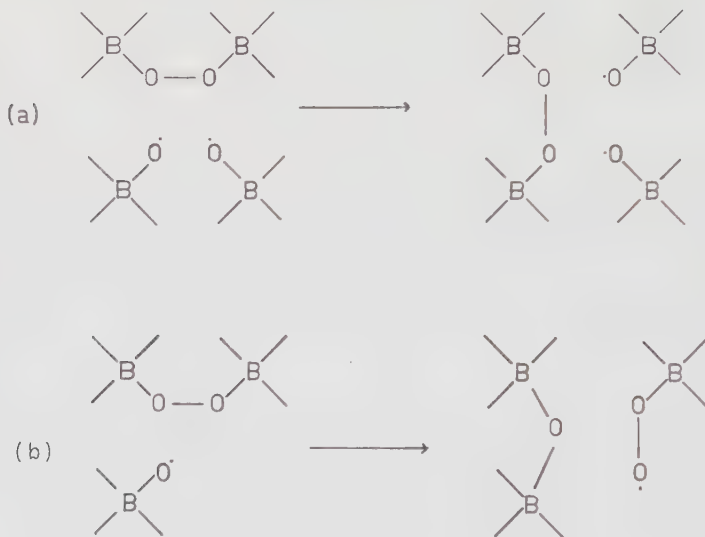


Bei der Thermolyse der Peroxoborate entsteht sicher ein Radikalgemisch, das diese beiden Produkte und auch deren Bruchstücke enthält, die durch weitere Fragmentierung entstehen können.

Koberstein ¹² hat seiner Arbeit diese zwei möglichen Ringspaltungen zugrundegelegt. Er hat seine erhaltenen ESR-Signale dementsprechend interpretiert (Kap.9.2.). Edwards ¹³ legt zunächst nur die homolytische Spaltung zugrunde und stellt dann weiterführende Überlegungen an. Da das entstehende Radikal bei Raumtemperatur nicht über längere Zeit beständig ist, hat er die für R-O·-Radikale möglichen Reaktionen diskutiert. Als erstes könnte eine Rekombination unter Ausbildung von stabilen Bindungen stattfinden, die für die sehr schwachen Peroxobindungen nicht sehr wahrscheinlich ist. Dagegen muß man die zweite Reaktionsmöglichkeit, nämlich die

der Radikalübertragung, in Betracht ziehen (Abb.20).

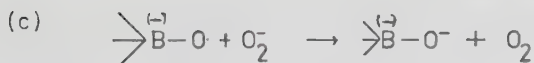
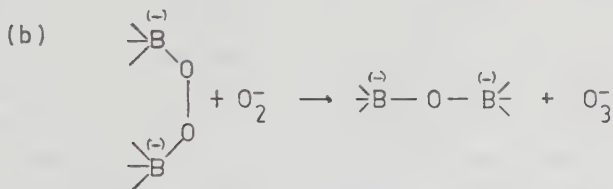
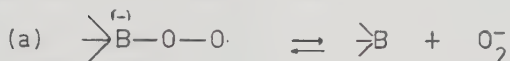
Abb.20: Radikalübertragungsreaktion



Greift ein B-O·-Radikal an einer benachbarten Peroxobrücke an, so sind zwei Radikalübertragungsreaktionen möglich. Es kann erstens eine neue Peroxobrücke gebildet werden, die dann aber eine andere Orientierung im Raum besitzt (Abb.20a). Zweitens kann der Angriff des B-O·-Radikals zur Spaltung der B-O-O-Bindung führen (Abb.20b). In diesem Fall entsteht ein Peroxyradikal $\cdot\text{O}-\text{O}-\text{B}$ und eine Verbindung, die B-O-B-Brücken enthält.

Edwards¹³ hat den weiteren Abbau der Verbindungen als Zerfall der B-O-O·-Radikale in Moleküle mit dreibindigem Bor und O_2^- -Ionen aufgefaßt (Abb.21a). Dieses O_2^- kann dann erneut Peroxogruppen angreifen, was seiner Meinung nach zur Bildung von Ozonidionen führt (Abb.21b), denen er im ESR-Spektrum ein Signal zugeordnet hat (Kap.9.2.).

Abb.21: Bildung und Umsetzung von O_2^-



Greift ein O_2^- -Ion ein $\text{B-O}\cdot$ -Radikal an, so kann unter Elektronenübertragung Sauerstoff entstehen (Abb.21c). Diese Sauerstoffabgabe kann im Raman-Spektrum nachgewiesen werden, da die O_2 -Linie bei 1553 cm^{-1} gut sichtbar ist. Die thermischen Abbauprodukte zeigen im Raman-Spektrum entsprechend diese Sauerstofflinie. Das Auftreten von dreibindigem Bor läßt sich ebenfalls im Raman nachweisen. Im Bereich der $\delta_{\text{as-B}(4)\text{-O}}$ - und der $\nu_{\text{as-B}(4)\text{-O}}$ -Schwingungen sind zusätzliche Linien sichtbar, die nur den $\delta_{\text{B}(3)\text{-O}}$ - bzw. den $\nu_{\text{B}(3)\text{-O}}$ -Schwingungen (siehe Tab.21) zugeordnet werden können.

11.2. Diskussion der erhaltenen ESR-Spektren

Überträgt man jetzt diese Gedanken auf die bekannten Kristallstrukturen des Na- und Li-Salzes, so muß man die Konformation des Anionenringes und das Vorliegen der Anionenketten berücksichtigen. Die Radikale treten erst beim Beginn der Thermolyse der Salze auf. Die Struktur der Anionenketten muß sich dann zwangsläufig verändern. Die zwischenmolekularen Wechselwirkungen, die den Gitterverband stabilisieren, werden als er-

stes aufgespalten. Anstelle der geordneten Gitterstruktur liegen einzelne Anionenringe vor, die bei Radikalbildung miteinander reagieren können.

Das Peroxoboratanion $[B_2(O_2)_2(OH)_4]^{2-}$ liegt in der Sesselform vor (Abb.4). Tritt eine homolytische Ringspaltung ein, so kann von den zwei entstehenden Radikalen auf Grund sterischer Hinderung nur eins mit einer Peroxogruppe des benachbarten Anionenringes reagieren. Es könnte jetzt eine neue Peroxogruppe ausgebildet werden, die beide Anionenringe miteinander verknüpft. Dadurch entsteht ein längeres Polyanion mit zwei radikalischen Enden (Abb.22). Diese sind in der Lage, weitere Peroxogruppen anzugreifen. Die Reaktion würde dann erneut zu einer Kettenverlängerung führen.

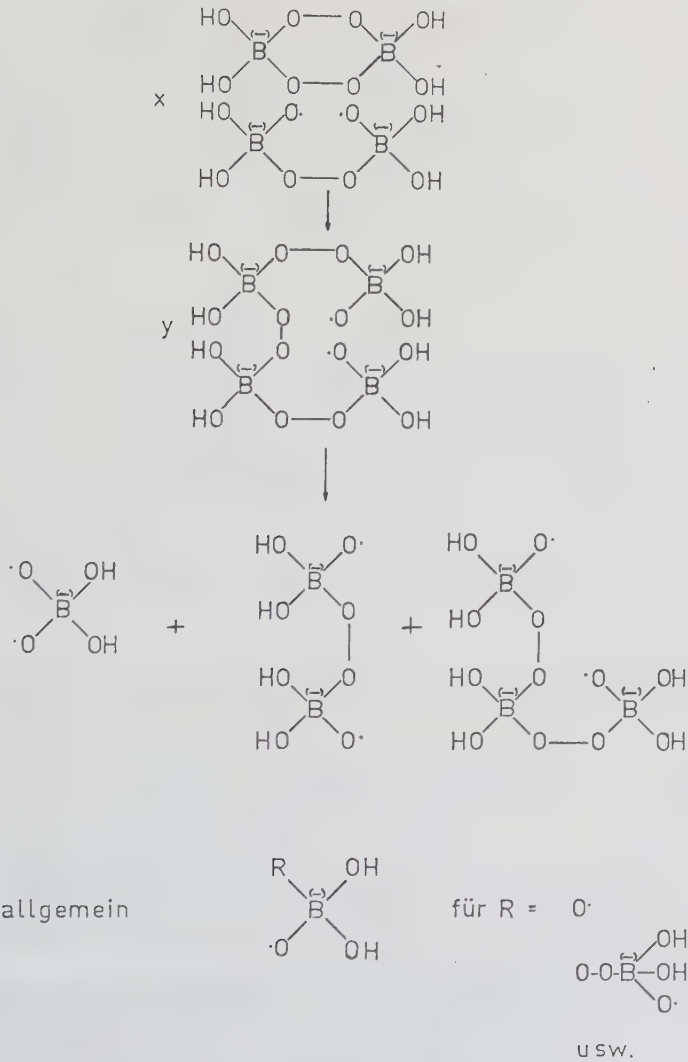
Andererseits können auch die Peroxogruppen des Polyanions angegriffen werden. Ihre Spaltung führt dann zur Bildung von kürzeren Radikalbruchstücken. Die entstehenden Bruchstücke können als $\begin{matrix} R \\ HO \end{matrix} \text{---} \overset{(-)}{B} - O \cdot$ -Radikalanionen beschrieben werden. Sie enthalten nur vierbindiges Bor. Wird ein Ende der Kette abgespalten, entsteht $\begin{matrix} \cdot O \\ \cdot O \end{matrix} \text{---} \overset{(-)}{B} \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$ mit $R = O \cdot$. Ansonsten beinhaltet R immer die Verknüpfung von mindestens zwei Radikalanionen über eine Peroxobrücke (Abb.22).

Die im Massenspektrum nachgewiesene O_2 - und H_2O -Abspaltung läßt sich nach diesem Mechanismus noch nicht erklären. Erst wenn man eine asymmetrische Spaltung des Anionenringes annimmt, kann man diese Abspaltung deuten (Abb.23).

Es entsteht in diesem Fall ein Polyanion mit einer B-O-B-Brücke, das zwei unterschiedliche radikalische Enden besitzt. Eine O_2^- -Abspaltung führt zur Bildung eines Kettenendes mit dreibindigem Bor. O_2^- kann wiederum mit einer benachbarten Peroxobrücke unter Ausbildung einer weiteren B-O-B-Brücke reagieren. Dabei würde das von Edwards ¹³ gefundene O_3^- auftreten. Wahrscheinlicher scheint der Angriff eines benachbarten

$\begin{matrix} R \\ HO \end{matrix} \text{---} \overset{(-)}{B} - O \cdot$ -Radikals zu sein, da bei dieser Reaktion Sauerstoff frei wird, der in den Massen- und Ramanspektren nachgewiesen werden kann. Die Ergebnisse der Ramanspektren zeigen,

Abb. 22: Mechanismus I der Radikalübertragungsreaktion



daß O_2 nicht direkt entweicht, sondern noch über einen gewissen Zeitraum an das Molekül gebunden bleibt.

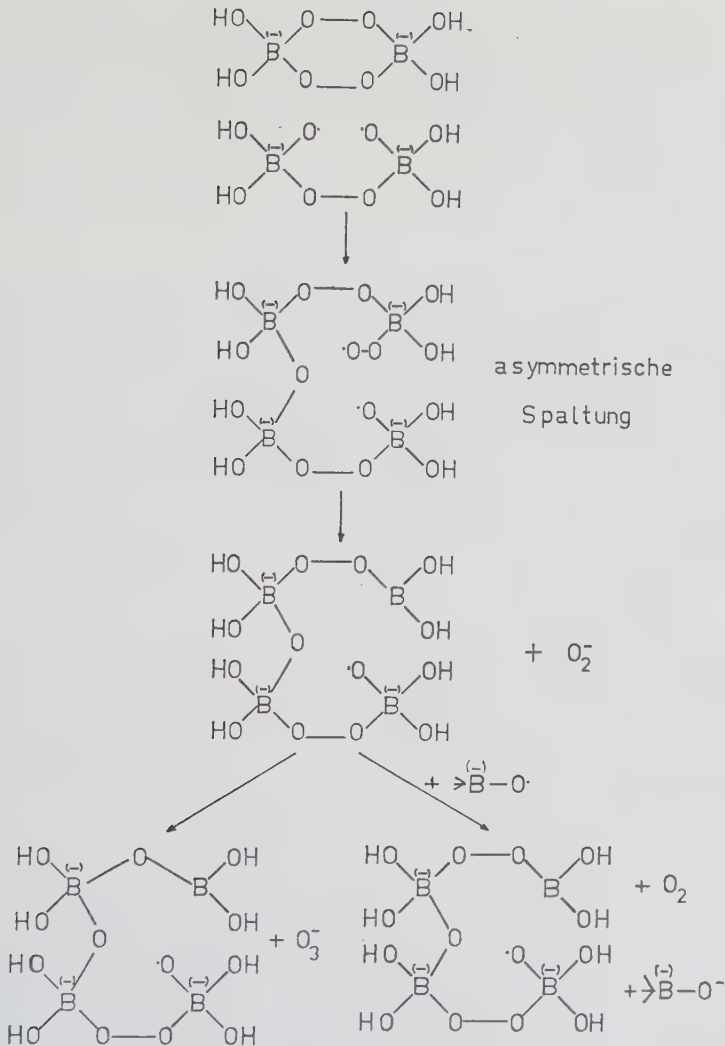
Die asymmetrische Spaltung kann im $Li_2 [B_2(O_2)_2(OH)_4]$ erst bei Temperaturen über $200^\circ C$ als Hauptreaktion erfolgen, da erst dann O_2 im Ramanspektrum nachgewiesen werden kann. Es lassen sich aber bereits für Li 1, dem bei $30^\circ C$ getrockneten Salz, zwei Radikalsignale aufzeichnen. Diese könnten durch eine geringfügige homolytische Spaltung der Anionenringe entstehen. Wahrscheinlich bilden sich Radikale unterschiedlicher Kettenlänge nach Mechanismus I (Abb.22).

Im Verlauf von sechs Monaten kann der einmal initiierte Abbau weiter ablaufen. Die quantitative Analyse dieser Verbindung ergibt einen Verlust an aktivem Sauerstoff, so daß über längere Zeit gesehen doch eine asymmetrische Ringspaltung erfolgen muß. Dementsprechend kann dann ein ESR-Signal von $-B-O-O-$ -Radikalen auftreten, das im Spektrum der frisch getrockneten Substanz allerhöchstens schwach erkennbar sein kann. Danach müßte man das Signal bei tiefem Feld den $-B-O-O-$ -Radikalen oder den durch die Sauerstoffabspaltung entstehenden Radikalbruchstücken nach Mechanismus II (Abb.23) zuordnen.

Die Spektren von Na 1 und Li 5 weisen bei tiefem Feld die intensivsten Signale auf. Da die Spektren nach dem Erhitzen auf die Temperatur der stärksten Sauerstoffabspaltung aufgenommen worden sind, kann man annehmen, daß diese Signale von Radikalen stammen, die während der O_2 -Abspaltung entstehen. Nach sechs Monaten hat Na 1 ungefähr die Hälfte des aktiven Sauerstoffs abgegeben. Das breite Signal (Abb.12b) ist deutlich schwächer geworden. Dafür ist aber das Signal bei höherem Feld stärker aufgespalten. Es müßten demnach mehr kleine Radikalbruchstücke gebildet worden sein.

Die Strukturwasserabspaltung muß den Aussagen der Massenspektren gemäß ziemlich leicht erfolgen, so daß sie zu Beginn der thermischen Zersetzung eintreten muß. In Abbildung 22 und 23 ist diese H_2O -Abspaltung nicht eingezeichnet worden, da sie keinen wesentlichen Einfluß auf die weitere Fragmentierung

Abb. 23: Mechanismus II der Radikalübertragungsreaktion



des Anionenringes besitzen kann.

Besonders auffällig ist die hohe Stabilität der gebildeten Radikale. Normalerweise sind Radikale nicht lange nachweisbar. Die Abbauprodukte der Peroxoborate können noch nach ungefähr sechs Monaten als radikalische Verbindungen bezeichnet werden. Die während der Radikalübertragungsreaktionen gebildeten radikalischen Polyanionen scheinen besonders langlebige Radikale zu sein.

12. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden Peroxoborate mit einwertigen Kationen in wäßriger Lösung unter Verwendung von 30%igem H_2O_2 hergestellt. Als Kationen werden Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ und Tl^+ eingesetzt. Die Bildung der Peroxoborate erfolgt durch Umsetzung der entsprechenden Orthoboratlösungen mit 30%igem H_2O_2 . Die Natrium- und Kaliumperoxoborate werden auch elektrolytisch dargestellt. Es entstehen Verbindungen mit dem Verhältnis von Kation: Bor: aktivem Sauerstoff = 1:1:1 bis zu 2.

Es wird versucht, möglichst viele Verbindungen in Form von Einkristallen zu züchten, um Röntgenstrukturanalysen durchführen zu können. Die Struktur des Dilithium-tetrahydroxo-di- μ -peroxoborats kann röntgenographisch bestimmt werden. Die Strukturen der anderen Substanzen werden anhand von analytischen und spektroskopischen Daten diskutiert. Im zweiten Teil der Arbeit wird der thermische Abbau der Verbindungen unter Berücksichtigung der thermogravimetrischen Untersuchungen und der erhaltenen IR-, Raman-, MS- und ESR-Spektren diskutiert.

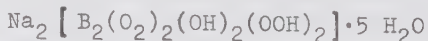
Die Kristallstruktur des synthetisierten $\text{LiBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Li}_2 [\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]$, wird durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Die Verbindung ist monoklin und kristallisiert in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c} = \text{C}_{2\text{h}}^5$. Die Gitterkonstanten betragen $a = 704.0 (5) \text{ pm}$, $b = 788.0 (4) \text{ pm}$, $c = 508.5 (2) \text{ pm}$ und $\beta = 97.98 (5)^\circ$. Die Elementarzelle enthält $Z = 2$ Formeleinheiten $\text{Li}_2 [\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]$. Die gemessene Dichte beträgt $D_m = 1.97$, die berechnete Dichte $D_c = 1.997 \text{ Mg m}^{-3}$. Für die Strukturbestimmung werden 533 beobachtete Reflexe verwendet. Die Struktur wird mit direkten Methoden (MULTAN) gelöst und mit einem "least-squares"-Programm verfeinert. Der konventionelle R-Wert beträgt 4,5%, der R_w -Wert 3,8%. Die Struktur enthält das Peroxoanion $[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]^{2-}$, das schon im bekannten triklinen $\text{Na}_2 [\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ gefunden wurde. Das Lithiumatom ist mit sechs Sauerstoffatomen koordiniert. Die

Li-O-Abstände liegen zwischen 197.0 und 225.3 pm. Im Gegensatz zum hydratisierten Natriumsalz $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ sind die Anionenringe nur über das Kation Li^+ miteinander verknüpft.

Die erhaltenen Kalium- und Ammoniumperoxoborate mit K bzw. $\text{NH}_4:\text{B}:\text{O}_a = 1:1:1$ sind sich sehr ähnlich. Sie sind thermisch sehr instabil und zersetzen sich schon bei Raumtemperatur. Analytisch läßt sich die Zusammensetzung als $\text{KBO}_3 \cdot 0,8 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{NH}_4\text{BO}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ ermitteln. Die Änderung der Reaktionstemperatur führt zur Bildung von kristallwasserhaltigen Verbindungen wie $(\text{NH}_4)_2 [\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ mit $x = 0,5$ oder $2,8$. Die Salze fallen feinkristallin an. Sie können auf Grund ihrer Instabilität nicht umkristallisiert werden. Auch die Anwendung von speziellen Kristallzüchtungsverfahren (Diffusionsverfahren, Gelversuche) führt nicht zur Ausbildung von Einkristallen. Da eine Röntgenstrukturanalyse nicht möglich ist, können die Strukturen der Salze nur durch Vergleich der erhaltenen IR- und Ramanspektren mit den Spektren der bekannten Li- und Na-Salze diskutiert werden. Die große Ähnlichkeit der Spektren weist darauf hin, daß auch diesen Verbindungen der bekannte Anionenring zugrundeliegt.

Die Betrachtung der höheren Peroxoborate zeigt einen wesentlichen Unterschied zwischen den Salzen des Lithiums und Natriums und den Verbindungen mit größeren Kationen.

In wäßriger Lösung lassen sich nur in Gegenwart von einem beträchtlichen Überschuß an H_2O_2 höhere Lithium- und Natriumperoxoborate erhalten. Im Lithiumsalz erhöht sich der Gehalt an aktivem Sauerstoff allein durch Anlagerung von H_2O_2 . Das beste Li:B:O_a-Verhältnis beträgt 1:1:1,44. Im $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ können dagegen die endständigen OH-Gruppen oxidiert werden. Diese Oxidation kann schrittweise stattfinden. Wenn nur zwei OH-Gruppen oxidiert werden, dann bleibt eine Kationenkette erhalten, die die Anionenringe miteinander verknüpft. Die entstehende Verbindung kann man dann als



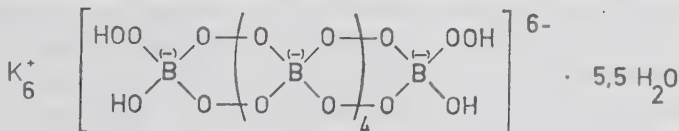
formulieren. Erst wenn alle OH-Gruppen oxidiert sind, fehlt

die Verknüpfungsstelle der Anionen- und Kationenketten. Dann entstehen kristallwasserfreie Salze, die als $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OOH})_4]$ formuliert werden müssen.

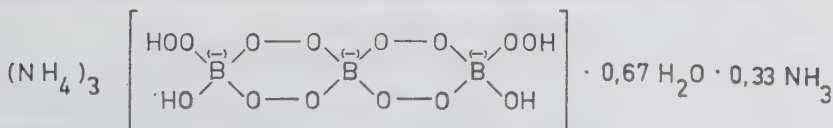
In nichtwäßrigen Lösungsmitteln läßt sich Perborax herstellen. Diese Verbindung besitzt ein Verhältnis an $\text{Na}:\text{B}:\text{O}_a = 1:1,56:0,85$. Anhand von IR- und Ramanspektren wird diese Substanz als Gemisch von wenig $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]$ mit $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ interpretiert.

Größere Kationen bewirken eine Ausbildung von kondensierten Ringsystemen mit unterschiedlicher Kettenlänge. Die spektroskopischen Daten unterstützen diese Interpretation. Für alle Verbindungen ist die Aufspaltung der $\nu_{\text{as}}-\text{B}(4)-\text{O}$ -Schwingungsbande im IR-Spektrum typisch. Diese Aufspaltung kommt dadurch zustande, daß zwei Boratome mit unterschiedlicher Umgebung in diesen Verbindungen existieren. Ferner führt die Kettenverlängerung zu einer deutlichen Abschwächung der B-OH-Schwingungen, die zu einer Intensitätsabnahme der entsprechenden Banden im IR-Spektrum führt.

Die K- und NH_4 -Salze sind sich insofern ähnlich, als sie sich durch zusätzliche Einlagerung von Lösungsmittel stabilisieren. Die dadurch auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen müssen zu stark vernetzten Strukturen führen, die nicht viele Symmetrieelemente beinhalten können. Ihre Ramanspektren sind dementsprechend linienarm. Das Kaliumsalz kann als $\text{KBO}_4 \cdot 1,25 \text{H}_2\text{O}$ interpretiert werden, wobei man als Struktureinheit ein Fünfringsystem



annehmen kann. Das Ammoniumsalz läßt sich als

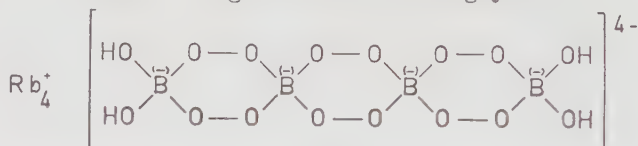


auffassen.

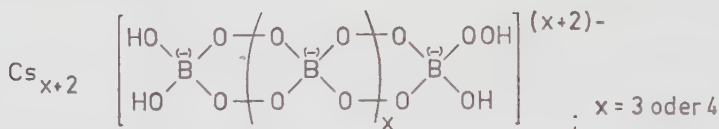
Die Rb-, Cs- und Tl-Salze unterscheiden sich lediglich im

Strukturwassergehalt, d.h. sie bilden unterschiedlich lange Anionenketten aus. Die erhaltenen Daten lassen auf folgende Strukturen schließen:

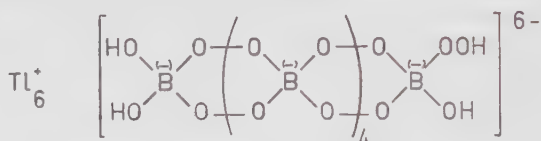
für die Rubidiums Salze ergibt sich Dreiringsystem



Cäsiumperoxoborat kann als Vier- oder auch als Fünfringsystem aufgefaßt werden



Thalliumperoxoborat läßt sich als

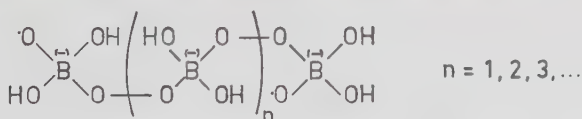


beschreiben.

Das thermisch stabilste Salz ist zweifellos das $\text{Li}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]$, dessen thermische Zersetzung erst bei 2000° stattfindet. Schon das Na^+ kann die entsprechende Peroxoboratverbindung nicht vergleichbar stark stabilisieren, so daß ab 500° C ein Abbau der Substanz eintritt. Kalium- und Ammoniumsalze zersetzen sich sogar schon bei Raumtemperatur. Sie können deswegen auch nicht lange unverändert aufbewahrt werden. Das gleiche gilt für die Rubidium- und Cäsiumsalze. Das Thalliumsalz ist besonders instabil, weil der aktive Sauerstoff des Peroxoborats dazu ausreicht, Tl^+ zu Tl^{3+} zu oxidieren. Dadurch kann sich das Salz selbst zerstören.

Beim thermischen Abbau geben die kristallwasserhaltigen Substanzen zuerst endotherm ihr Kristallwasser ab, erst dann erfolgt die exotherme Abspaltung des gebundenen aktiven Sauerstoffs. In den bei verschiedenen Temperaturen aufgezeichneten

ten MS-Spektren ist zu erkennen, daß in allen Fällen von Anfang an ein Teil des aktiven Sauerstoffs abgespalten wird. Anhand der ESR-Spektren der Abbauprodukte des $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und des $\text{Li}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]$ läßt sich die Existenz von Radikalen während des Abbaus der Verbindungen nachweisen. Es werden zwei verschiedene Radikalbildungsmechanismen diskutiert, die auf der homolytischen und der asymmetrischen Spaltung des Anionenringes beruhen. Erstaunlicherweise zeigt auch ein nur auf 30°C erwärmtes Lithiumsalz ESR-Signale, die im Gegensatz zu den Signalen der auf 200°C erhitzten Probe relativ schwache Intensitäten besitzen. Diese Signale lassen sich unter Annahme einer homolytischen Spaltung des Anionenringes und einer anschließenden Radikalübertragungsreaktion den entstehenden Radikalanionen



und deren Fragmenten zuordnen. Die asymmetrische Spaltung des Anionenringes kann im $\text{Li}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]$ erst oberhalb von 200°C als Hauptreaktion erfolgen. Es entstehen $\rightarrow \text{B-O-O} \cdot$ -Radikale. Im Molekül werden durch den asymmetrischen Angriff von $\rightarrow \text{B-O} \cdot$ -Radikalen an der $-\text{B-O-O-B}-$ Gruppierung B-O-B -Brücken gebildet. Aus dem $\rightarrow \text{B-O-O} \cdot$ -Radikal entsteht unter Abgabe von O_2^- dreibindiges Bor. O_2^- kann durch Elektronenübertragung auf ein benachbartes Radikal in O_2 übergehen. Dieser Sauerstoff kann im Ramanspektrum anhand der O_2 -Linie bei 1553 cm^{-1} nachgewiesen werden. Ferner treten in den Ramanspektren der Na- und Li-Abbauprodukte Linien auf, die auf das Vorliegen von Gemischen aus drei- und vierbindigem Bor hinweisen.

Besonders auffällig ist auch die lange Nachweisbarkeit der gebildeten Radikale. Nach sechsmonatigem Aufbewahren der Substanzen kann der radikalische Charakter der Abbauverbindungen immer noch nachgewiesen werden.

13. Anhang

13.1. $F_o - F_c$ -Liste der Röntgenstrukturanalyse des
 $Li_2[B_2(O_2)_2(OH)_4]$

[illegible]

6,3,L			-10	10*	18	7,2,L			7,5,L			8,2,L		
1	57	-50	1	30	-16	-4	50	-39	-3	21	23	-3	74	83
2	10*	-8	1	11*	13	-3	10*	-14	-2	21	-8	-2	31	-33
3	30	28	2	22	15	-2	10*	18	-1	42	46	-1	150	140
6,4,L			6,7,L			-1	72	-70	0	62	-56	0	28	-20
-4	110	-104	-2	19	16	1	32	-28	1	37	-34	1	25	-26
-3	42	-41	-1	42	40	2	33	-30	2	11*	-1	2	63	-63
-2	85	-85	0	11*	19	3	61	53	7,6,L			8,3,L		
-1	31	-26	1	40	-28	7,3,L			-2	11*	-13	-3	23	-23
0	36	38	7,0,L			-4	11*	15	-1	10*	15	-2	98	-95
1	19	-24	-4	65	66	-3	77	74	0	57	-54	-1	74	75
2	37	33	-2	31	29	-2	10*	0	1	61	51	0	21	-21
3	32	-28	0	168	-166	-1	46	45	8,0,L			1	44	38
6,5,L			2	48	-48	0	88	38	8,4,L			9,0,L		
-4	43	43	7,1,L			1	79	-76	-2	67	-68	-2	30	29
-3	11*	-11	-4	11*	13	2	11*	20	0	27	28	-1	11*	-24
-2	52	-48	-3	137	-134	3	57	53	2	70	63	0	30	-30
-1	71	-68	-2	34	36	7,4,L			8,1,L			1	11*	0
0	50	-49	-1	123	125	-4	129	-125	-3	18	-6	9,1,L		
1	80	-75	0	115	118	-3	11*	-3	-2	100	-98	-2	9*	-15
2	22	11	1	9*	18	-2	34	-28	-1	87	-86	0	12*	19
3	52	56	2	24	18	-1	10*	-6	0	20	-20	9,2,L		
6,6,L			3	93	98	0	46	43	1	68	-56	9,3,L		
-3	53	-48	7,5,L			1	45	-36	2	53	49	9,4,L		
-2	67	63	7,6,L			2	20	-13	9,5,L			9,6,L		
7,7,L			7,8,L			7,9,L			7,10,L			7,11,L		
7,12,L			7,13,L			7,14,L			7,15,L			7,16,L		
7,17,L			7,18,L			7,19,L			7,20,L			7,21,L		
7,22,L			7,23,L			7,24,L			7,25,L			7,26,L		
7,27,L			7,28,L			7,29,L			7,30,L			7,31,L		
7,32,L			7,33,L			7,34,L			7,35,L			7,36,L		
7,37,L			7,38,L			7,39,L			7,40,L			7,41,L		
7,42,L			7,43,L			7,44,L			7,45,L			7,46,L		
7,47,L			7,48,L			7,49,L			7,50,L			7,51,L		
7,52,L			7,53,L			7,54,L			7,55,L			7,56,L		
7,57,L			7,58,L			7,59,L			7,60,L			7,61,L		
7,62,L			7,63,L			7,64,L			7,65,L			7,66,L		
7,67,L			7,68,L			7,69,L			7,70,L			7,71,L		
7,72,L			7,73,L			7,74,L			7,75,L			7,76,L		
7,77,L			7,78,L			7,79,L			7,80,L			7,81,L		
7,82,L			7,83,L			7,84,L			7,85,L			7,86,L		
7,87,L			7,88,L			7,89,L			7,90,L			7,91,L		
7,92,L			7,93,L			7,94,L			7,95,L			7,96,L		
7,97,L			7,98,L			7,99,L			7,100,L			7,101,L		
7,102,L			7,103,L			7,104,L			7,105,L			7,106,L		
7,107,L			7,108,L			7,109,L			7,110,L			7,111,L		
7,112,L			7,113,L			7,114,L			7,115,L			7,116,L		
7,117,L			7,118,L			7,119,L			7,120,L			7,121,L		
7,122,L			7,123,L			7,124,L			7,125,L			7,126,L		
7,127,L			7,128,L			7,129,L			7,130,L			7,131,L		
7,132,L			7,133,L			7,134,L			7,135,L			7,136,L		
7,137,L			7,138,L			7,139,L			7,140,L			7,141,L		
7,142,L			7,143,L			7,144,L			7,145,L			7,146,L		
7,147,L			7,148,L			7,149,L			7,150,L			7,151,L		
7,152,L			7,153,L			7,154,L			7,155,L			7,156,L		
7,157,L			7,158,L			7,159,L			7,160,L			7,161,L		
7,162,L			7,163,L			7,164,L			7,165,L			7,166,L		
7,167,L			7,168,L			7,169,L			7,170,L			7,171,L		
7,172,L			7,173,L			7,174,L			7,175,L			7,176,L		
7,177,L			7,178,L			7,179,L			7,180,L			7,181,L		
7,182,L			7,183,L			7,184,L			7,185,L			7,186,L		
7,187,L			7,188,L			7,189,L			7,190,L			7,191,L		
7,192,L			7,193,L			7,194,L			7,195,L			7,196,L		
7,197,L			7,198,L			7,199,L			7,200,L			7,201,L		
7,202,L			7,203,L			7,204,L			7,205,L			7,206,L		
7,207,L			7,208,L			7,209,L			7,210,L			7,211,L		
7,212,L			7,213,L			7,214,L			7,215,L			7,216,L		
7,217,L			7,218,L			7,219,L			7,220,L			7,221,L		
7,222,L			7,223,L			7,224,L			7,225,L			7,226,L		
7,227,L			7,228,L			7,229,L			7,230,L			7,231,L		
7,232,L			7,233,L			7,234,L			7,235,L			7,236,L		
7,237,L			7,238,L			7,239,L			7,240,L			7,241,L		
7,242,L			7,243,L			7,244,L			7,245,L			7,246,L		
7,247,L			7,248,L			7,249,L			7,250,L			7,251,L		
7,252,L			7,253,L			7,254,L			7,255,L			7,256,L		
7,257,L			7,258,L			7,259,L			7,260,L			7,261,L		
7,262,L			7,263,L			7,264,L			7,265,L			7,266,L		
7,267,L			7,268,L			7,269,L			7,270,L			7,271,L		
7,272,L			7,273,L			7,274,L			7,275,L			7,276,L		
7,277,L			7,278,L			7,279,L			7,280,L			7,281,L		
7,282,L			7,283,L			7,284,L			7,285,L			7,286,L		
7,287,L			7,288,L			7,289,L			7,290,L			7,291,L		
7,292,L			7,293,L			7,294,L			7,295,L			7,296,L		
7,297,L			7,298,L			7,299,L			7,300,L			7,301,L		
7,302,L			7,303,L			7,304,L			7,305,L			7,306,L		
7,307,L			7,308,L			7,309,L			7,310,L			7,311,L		
7,312,L			7,313,L			7,314,L			7,315,L			7,316,L		
7,317,L			7,318,L			7,319,L			7,320,L			7,321,L		
7,322,L			7,323,L			7,324,L			7,325,L			7,326,L		
7,327,L			7,328,L			7,329,L			7,330,L			7,331,L		
7,332,L			7,333,L			7,334,L			7,335,L			7,336,L		
7,337,L			7,338,L			7,339,L			7,340,L			7,341,L		
7,342,L			7,343,L			7,344,L			7,345,L			7,346,L		
7,347,L			7,348,L			7,349,L			7,350,L			7,351,L		
7,352,L			7,353,L			7,354,L			7,355,L			7,356,L		
7,357,L			7,358,L			7,359,L			7,360,L			7,361,L		
7,362,L			7,363,L			7,364,L			7,365,L			7,366,L		
7,367,L			7,368,L			7,369,L			7,370,L			7,371,L		
7,372,L			7,373,L			7,374,L			7,375,L			7,376,L		
7,377,L			7,378,L			7,379,L			7,380,L			7,381,L		
7,382,L			7,383,L			7,384,L			7,385,L			7,386,L		
7,387,L			7,388,L			7,389,L			7,390,L			7,391,L		
7,392,L			7,393,L			7,394,L			7,395,L			7,396,L		
7,397,L			7,398,L			7,399,L			7,400,L			7,401,L		
7,402,L			7,403,L			7,404,L			7,405,L			7,406,L		
7,407,L			7,408,L			7,409,L			7,410,L			7,411,L		
7,412,L			7,413,L			7,414,L			7,415,L			7,416,L		
7,417,L			7,418,L			7,419,L			7,420,L			7,421,L		
7,422,L			7,423,L			7,424,L			7,425,L			7,426,L		
7,427,L			7,428,L			7,429,L			7,430,L			7,431,L		
7,432,L			7,433,L			7,434,L			7,435,L			7,436,L		
7,437,L			7,438,L			7,439,L			7,440,L			7,441,L		
7,442,L			7,443,L			7,444,L			7,445,L			7,446,L		
7,447,L			7,448,L			7,449,L			7,450,L			7,451,L		
7,452,L			7,453,L			7,454,L			7,455,L			7,456,L		
7,457,L			7,458,L			7,459,L			7,460,L			7,461,L		
7,462,L			7,463,L			7,464,L			7,465,L			7,466,L		
7,467,L			7,468,L			7,469,L			7,470,L			7,471,L		
7,472,L			7,473,L			7,474,L			7,475,L			7,476,L		
7,477,L			7,478,L			7,479,L			7,480,L			7,481,L		
7,482,L			7,483,L			7,484,L			7,485,L			7,486,L		
7,487,L			7,488,L			7,489,L			7,490,L			7,491,L		
7,492,L			7,493,L			7,494,L			7,495,L			7,496,L		
7,497,L			7,498,L			7,499,L			7,500,L			7,501,L		
7,502,L			7,503,L			7,504,L			7,505,L			7,506,L		
7,507,L			7,508,L			7,509,L			7,510,L			7,511,L		
7,512,L			7,513,L			7,514,L			7,515,L			7,516,L		
7,517,L			7,518,L			7,519,L			7,520,L			7,521,L		
7,522,L			7,523,L			7,524,L			7,525,L			7,526,L		
7,527,L			7,528,L			7,529,L			7,530,L			7,531,L		
7,532,L			7,533,L			7,534,L			7,535,L			7,536,L		
7,537,L			7,538,L			7,539,L			7,540,L			7,541,L		
7,542,L			7,543,L			7,544,L			7,545,L			7,546,L		
7,547,L			7,548,L			7,549,L			7,550,L			7,551,L		
7,552,L			7,553,L			7,554,L			7,555,L			7,556,L		
7,557,L			7,558,L			7,559,L			7,560,L			7,561,L		
7,562,L			7,563,L			7,564,L			7,565,L			7,566,L		
7,567,L			7,568,L			7,569,L			7,570,L			7,571,L		
7,572,L			7,573,L			7,574,L			7,575,L			7,576,L		
7,577,L			7,578,L			7,579,L			7,580,L			7,581,L		
7,582,L			7,583,L			7,584,L			7,585,L			7,586,L		
7,587,L			7,588,L			7,589,L			7,590,L			7,591,L		
7,592,L			7,593,L			7,594,L			7,595,L			7,596,L		
7,597,L			7,598,L			7,599,L			7,600,L			7,601,L		
7,602,L			7,603,L			7,604,L			7,605,L			7,606,L		
7,607,L			7,608,L			7,609,L			7,610,L			7,611,L		
7,612,L			7,613,L			7,614,L			7,615,L			7,616,L		
7,617,L			7,618,L			7,619,L			7,620,L			7,621,L		
7,622,L			7,623,L			7,624,L			7,625,L			7,626,L		
7,627,L			7,628,L			7,629,L			7,630,L			7,631,L		
7,632,L			7,633,L			7,634,L			7,635,L			7,636,L		
7,637,L			7,638,L			7,639,L			7,640,L			7,641,L		
7,642,L			7,643,L			7,644,L			7,645,L			7,646,L		
7,647,L			7,648,L			7,649,L			7,650,L			7,651,L		
7,652,L			7,653,L			7,654,L			7,655,L			7,656,L		
7,657,L			7,658,L			7,659,L			7,660,L			7,661,L		
7,662,L			7,663,L			7,664,L			7,665,L			7,666,L		
7,667,L			7,668,L			7,669,L			7,670,L			7,671,L		
7,672,L			7,673,L			7,674,L			7,675,L			7,676,L		
7,677,L			7,678,L			7,679,L			7,680,L			7,681,L		
7,682,L			7,683,L			7,684,L			7,685,L			7,686,L		
7,687,L														

14. Literaturverzeichnis

- 1) G.Bruhat, H.Dubois: Bull. Sci. Pharmacol. 11 [1905] 257/62.
- 2) V.E.Miégeville: Odontologie 35 [1905] 217/22.
- 3) W.Kliegel: Bor in Biologie, Medizin und Pharmazie, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1980, 395-410.
- 4) Mühlenchemie G.m.b.H.: D.P. 431 749 [1924] ; C. 1926 II 1347.
- 5) M.Rohrlich, G.Brückner: Z.Lebensm. Untersuch. Forsch. 94 [1952] 324/56.
- 6) A.Hansson: Acta Chem. Scand. 15, [1961] 934/5.
- 7) M.A.A.F. de C.T. Carrondo, A.C. Skapski: Acta Crystallogr. B34, [1978] 3551/4.
- 8) A.Pawel: Diplomarbeit FU Berlin 1979.
- 9) W.P.Griffith, A.C.Skapski, A.P.West: Chem. Ind., [London], 5 [1984] 185/6.
- 10) H.Menzel: Z. Anorgan. Allgem. Chem. 167 [1927] 193-229.
- 11) G.E.Walrafen, P.N.Krishnan, M.Hokmabadi, D.L.Griscom, G.R.Munro: J. Chem. Phys. 77, [1982] 3840/6.
- 12) E.Koberstein, H.G.Bachmann, H.Gebauer, G.Köhler, E.Lakatos, G.Nonnenmacher: Z. Anorg. Allg. Chemie 374 [1970], 125/46.
- 13) J.O.Edwards, D.L.Griscom, R.B.Jones, K.L.Watters, R.A.Weeks: J. Am. Chem. Soc., 91, [1973] 1095-1103.
- 14) W.Helmert: Diplomarbeit FU Berlin 1978.

- 15) H.Menzel: Z. Anorg. Allg. Chem. 166 [1927] 63-98.
- 16) J.R.Partington, A.H.Fathallah: J. Chem. Soc. [London] [1949] 3420/4.
- 17) Henkel & Cie. G.m.b.H., V.Habernickel: D.P.B.95 50 51 [1954/56] nach C.A. [1959] Nr. 5609.
- 18) A.P.Kazragis, A.Yu.Prokopčik: 2-oe Soveshch. Khim.-Perekisnykh Soedin., Moscow 1961 [1963] , 156/61 nach C. 1967 Nr. 16-0671.
- 19) DEGUSSA, G.Bretschneider: D.P.B. 958 737 [1954/57] nach C.A. 1959 17 453.
- 20) Yu.S.Plyshevskii, G.M.Smirnova, V.N.Rassokhina: U.S.S.R. 406 797 [1971/73] nach C.A.81 [1974] P172 385 t.
- 21) O.Christensen: Overs. Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Fork. Nr.6 [1904] .
- 22) M.S.Dobrolyubova, A.B.Tsentsiper: Tezisy Dokl. Vses. Soveshch. Khim. Neorgan. Perekisnykh Soedin. [1973] 64/5 nach C.A.82 [1975] Nr. 175 789.
- 23) T.M.Connor, R.E.Richards: J. Chem. Soc. [London] 1958, 289/93.
- 24) H.-A.Lehmann, W.Gaube: Z. Anorg. Allg. Chem. 335 [1965] 50/60.
- 25) W.Buchtala: J.Prakt. Chem. [2] 88, [1913] ,777.
- 26) K.Arndt: Z. Elektrochemie 22, [1916] , 63/4.

- 27) N.T.Toroptseva: Russ. J. Phys. Chem. 56 [1982] 262/4;
N.T.Toroptseva, T.A.Lgalova, N.E.Chomutova: U.S.S.R.
Patent Nr. 67 50 91 (1976/79) 1/2 nach C.A. 91 (1980)
Nr.148 541.
- 28) N.T.Toroptseva: Deposited Doc. 1979 (VINITI 4423) 1/10
nach C.A. 94 (1980) 73 574; 1980 (VINITI 5073-80) 1/12,
96-183 591; 1981 (VINITI 910-81) 1/6, 96-169 480; 1982
(VINITI 742-82) 1/11, 98-134 231; 1982 (VINITI 725-82)
1/18, 98-150 223.
- 29) H.K.Henisch: Crystal Growth in Gels, Univer. Press Uni-
ver. Park Pennsylvania, 2.Auflage, 1970, 13-37, 50-71.
- 30) K.-Th.Wilke: Kristallzüchtung, VEB Deutscher Verlag der
Wissenschaften Berlin, 1973, 286/97.
- 31) D.Marquard: Dissertation FU Berlin 1977.
- 32) J.Zambelli: Dissertation FU Berlin 1977.
- 33) U. Sommer: Dissertation FU Berlin 1971.
- 34) P.Raff, B.Brotz: Z. Analyt. Chem. 133 [1951] 241/6.
- 35) Jander-Jahr-Knoll: Maßanalyse, Verlag W. de Gruyter,
Berlin, Heidelberg, New York, 13.Auflage, 219/20.
- 36) M.B.Buerger: Kristallographie, Verlag W. de Gruyter,
Berlin, Heidelberg, New York, 1.Auflage, 1977, 136/8.
- 37) ASTM-Kartei 8-208 (DPB_A D18895 IV a/121).
- 38) ASTM-Kartei 8-220 (DPB 94 0328).
- 39) DEGUSSA, G.Bretschneider: DBP 1011 858 [1954] 1/2.

- 40) G.Bretschneider: DBP 940 348 [1953] 1/2.
- 41) G.Germain, P.Main, M.M.Woolfson: Acta Crystallogr. A27, [1971] 368/76.
- 42) J.H.Stewart: The X-Ray 76 System. Techn. Rep. TR-446, Computer Science Center University of Maryland, College Park, Md., USA, 1976.
- 43) O.S.Bondareva, Yu.K.Egorov-Tismenko, M.A.Simonov, N.V. Belov: Dokl. Akad. Nauk SSSR 243, [1978] 641/4; Soviet Phys.-Dokl. 23, [1978/79] 806/8.
- 44) E.V.Sokolova, N.A.Yamnova, N.V. Belov: Kristallografija 25 [1980] 716/21.
- 45) E.Höhne: Z. Anorg. Allg. Chem. 342 [1966] 188/94.
- 46) G.K.Abdullaev, Kh.S.Mamedov, P.F.Rza-Zade, Sh.A. Guseinova, G.G.Dzhafarov: Zh. Neorg. Khim. 22 [1977] 3239/42; Russ. J. Inorg. Chem. 22 [1977] 1765/6.
- 47) G.K.Abdullaev, Kh.S.Mamedov: Kristallografija 22 [1977] 389/92; Soviet Phys.-Cryst. 22 [1977/78] 220/2.
- 48) A.Pawel, G.Heller, J.Pickardt: Z. Kristallogr. 157, [1981] 251/7.
- 49) R.Janda: Dissertation FU Berlin 1978.
- 50) B.Seidler: Staatsexamensarbeit FU Berlin 1984.
- 51) H.Siebert: Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1966, 93.

- 52) D.H.Williams, I.Fleming: Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie, G.Thieme Verlag Stuttgart, 2. Auflage, 1971.
- 53) H.Günzler, H.Böck: IR-Spektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim, 1975.
- 54) S.Celik: Diplomarbeit FU Berlin 1983.
- 55) J.Brandmüller, H.Moser: Einführung in die Raman-Spektroskopie, Verlag Steinkopff Darmstadt, [1962] , 471/8.
- 56) H.A.Levy, G.C.Lisensky: Acta Cryst. B 34 [1978] , 3502/10.
- 57) K.Heide: Dynamische thermische Analysenmethoden, VEB Deutscher Verlag f. Grundstoffindustrie, Leipzig, [1979] , 123/75.
- 58) F.Gerson: Hochauflösende ESR-Spektroskopie, Chemische Taschenbücher Verlag Chemie, Weinheim, 1967, 1/33.
- 59) M.F.C.Ladd: Theor. Chim. Acta 12, [1968] 33.

Diese Arbeit wurde von März 1979 bis Juli 1984 im Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin unter der wissenschaftlichen Anleitung von Herrn Professor Dr. G. Heller angefertigt.

An dieser Stelle möchte ich meinem Doktorvater, Herrn Professor Dr. G. Heller, für die Stellung des Themas und für die jederzeit gewährte Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit sehr herzlich danken.

Besonderen Dank möchte ich Herrn Prof. Dr. J. Fuchs für viele Ratschläge und seine hilfreiche Unterstützung aussprechen.

Herrn Prof. H. Hartl möchte ich für viele Ratschläge bezüglich der Kristallzüchtung sehr herzlich danken.

Herrn Dr. J. Pickardt vom Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin möchte ich für die Vermessung des Einkristalls danken.

Frau U. Maier möchte ich an dieser Stelle meinen Dank für die Aufnahme der Ramanspektren aussprechen.

Sehr herzlich bedanke ich mich bei der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. G. Kurreck des Instituts für Organische Chemie der Freien Universität Berlin für die Aufnahme der ESR-Spektren.

Lebenslauf

Am 2. November 1952 wurde ich als zweite Tochter des damaligen Bilanzbuchhalters Horst Sauer und seiner Ehefrau Erika, geb. Schläte in Berlin geboren.

Im April 1959 wurde ich in Berlin-Neukölln eingeschult, wechselte 1964 an eine Grundschule in Berlin-Steglitz und besuchte ab 1965 die Goethe-Schule in Berlin-Steglitz (Oberschule wiss. Zweig). Im Januar 1972 legte ich dort die Reifeprüfung ab. Anschließend begann ich das Chemiestudium an der FU Berlin. 1974 legte ich die Diplomvorprüfung ab.

Im März 1975 heiratete ich Hans-Jörg Pawel. Im Januar 1978 starb mein Ehemann an einer unheilbaren Krankheit.

Die mündlichen Prüfungen zur Diplomprüfung bestand ich im WS 78/79 und fertigte anschließend meine Diplomarbeit bei Herrn Professor Dr. G. Heller am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der FU Berlin an.

Im März 1979 begann ich mit den Arbeiten für die vorliegende Dissertation.

Im Oktober 1979 wurde ich als wissenschaftliche Mitarbeiterin (2/3-Stelle) im Institut für Anorganische Chemie eingestellt. Im Oktober 1981 wurde die 2/3-Stelle in eine Vollstelle umgewandelt.

